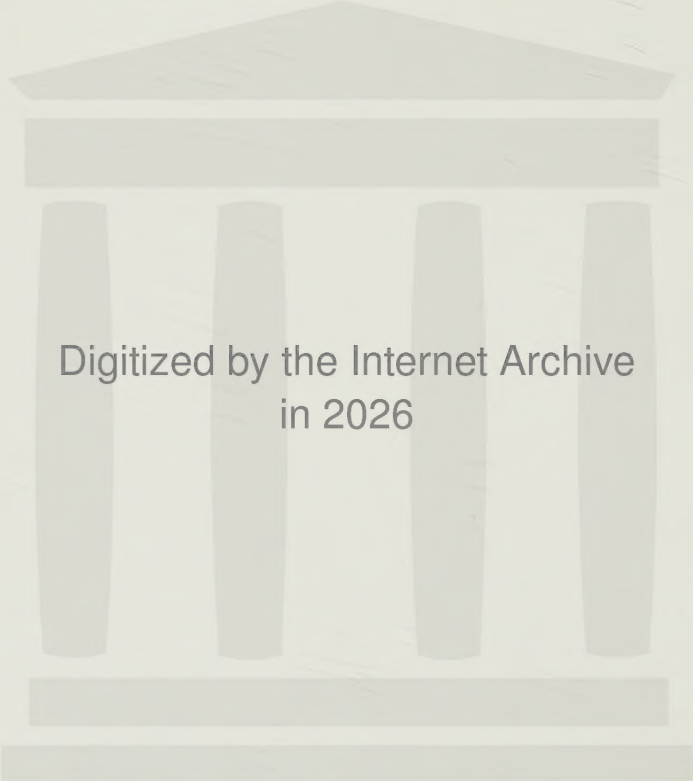


EINE
RECHNENDE PHOTONENZÄHLELEKTRONIK
UND IHRE ANWENDUNG
IN DER RAMANSPEKTROSKOPIE

JÜRGEN A. TOPP

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0015

Eine rechnende Photonenzählelektronik und ihre Anwendung
in der Ramanspektroskopie

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Jürgen A. Topp

aus Düsseldorf



1. Berichterstatter: Dr. H.W. Schrötter

2. Berichterstatter: Dr. F. Rieß

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1974

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung und Aufgabenstellung	1
1. <u>Eine spezielle Elektronik für das erreglichtschwankungsunabhängige Photonen- zählen in der Ramanspektroskopie</u>	4
1.1. Allgemeines	4
1.1.1. Der konventionelle Photonen-zähler	4
1.1.2. Die konventionelle Verhältnisschaltung	6
1.2. Das 'rechnende' Photonen-zähl-system	7
1.2.1. Funktionsweise	7
1.2.2. Der Einfluß des Referenzphotomultiplier- rauschens	10
1.2.3. Die Schaltung des gesamten elektroni- schen Systems	14
1.2.3.1. Der Vorverstärker	14
1.2.3.2. Der Diskriminator	15
1.2.3.3. Der Binärteiler	17
1.2.3.4. Der monostabile Multivibrator und die Eichvorrichtung	17
1.2.3.5. Der Referenzintegrator und der Analog- dividierer	20
1.2.3.6. Die elektronische Detektorsicherung	20
1.2.3.7. Das lineare Tor und der Integrator	22
1.3. Die Erprobung der gesamten aufgebauten Apparatur	24
1.3.1. Experimentelles	24
1.3.2. Meßergebnisse	25
1.3.3. Schlußfolgerungen	29
2. <u>Die direkte Registrierung des Depolari- sationsgrades von Flüssigkeiten und Gasen</u>	30
2.1. Allgemeines	30
2.1.1. Konventionelle Methoden	30

2.1.2.	Methoden zur Messung des Depolarisationsgrades ρ_s als Funktion der Frequenz	31
2.1.2.1.	Die Methode der Fa. JEOL	31
2.1.2.2.	Die Methode von PROFFITT und PORTO	31
2.1.2.3.	Die Methode der vorliegenden Arbeit	32
2.2.	Funktionsweise der Meßanordnung	32
2.3.	Optimale Registrierung von Ramanspektren und kritische Würdigung des SCHUBERT-Faktors	36
2.3.1.	Der SCHUBERT-Faktor	36
2.3.2.	Apparatefunktion des Monochromators und spezielle Linienprofile	37
2.3.3.	Verzerrung der Linienprofile durch die Apparatefunktion	42
2.3.4.	Das Frequenzspektrum von Ramanlinien und das Frequenzverhalten einiger Tiefpässe	44
2.3.4.1.	Der Integrator	44
2.3.4.2.	Das RC-Glied	45
2.3.4.3.	Der Butterworthtiefpaß 4. Ordnung	45
2.3.5.	Der 4π -Faktor	47
2.3.6.	Die Registrierbedingung für die Nennerspannung bei der direkten Aufnahme des Depolarisationsgrades	49
2.4.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion der Spektren	50
2.4.1.	Eichung der Meßapparatur	50
2.4.2.	Tetrachlorkohlenstoff	50
2.4.3.	Schwefelkohlenstoff	59
2.4.4.	Der Q-Zweig von Stickstoff in Luft	68
2.5.	Schlußfolgerungen und Weiterungen	70

3.	<u>Computerkompatible Registrierung von Ramanspektren</u>	72
3.1.	Allgemeines	72
3.2.	Die digitale Datenerfassung bei der Aufnahme von Gaslaser-erregten Raman- spektren	73
3.2.1.	Die Funktionsweise der Elektronik	73
3.2.2.	Die Verluste beim Zählen statisti- scher Zählraten	76
3.2.3.	Die Berechnung und die schaltungstech- nische Realisierung des Butterworth- tiefpasses 4. Ordnung	78
3.3.	Die digitale Datenerfassung bei der Aufnahme von Nd:YAG-Riesenimpulslaser- erregten Ramanspektren	82
3.3.1.	Die Funktionsweise der Elektronik	82
3.3.2.	Die schaltungstechnische Realisierung der Steuerelektronik	85
3.4.	Experimentelle Ergebnisse	88
3.4.1.	Messungen an Gasen	88
3.4.1.1.	Datenübertragung mit einer Telefon- leitung	88
3.4.1.2.	Die erregungslichtschwankungsunabhängige Aufnahme der Ramanspektren von Gasen bei gleichzeitiger digitaler Datenerfassung	94
3.4.2.	Ramanspektroskopie mit einem Nd:YAG- Riesenimpulslaser als Erregungslichtquelle	97
3.4.2.1.	Erregung im Grünen	98
3.4.2.2.	Die Differenz-Ramanspektroskopie mit digitaler Datenerfassung	100
3.4.2.3.	Der Nachweis des Hyper-Ramaneffektes bei Erregung im Infraroten	106
	Zusammenfassung	112
	Literaturverzeichnis	116

Einleitung und Aufgabenstellung

Die photoelektrische Registrierung sehr schwacher Signale hat in den letzten Jahren speziell auf dem Gebiet der Ramanspektroskopie an Bedeutung gewonnen. In den Jahren 1942 bis 1946 wurden von RANK u. M. (73,74,75) zum erstenmal Ramanspektren photoelektrisch aufgenommen. Die elektronische Verarbeitung des Photomultiplierstromes wurde mit Gleichstromverstärkern und Tiefpaßfiltern vorgenommen. In der Folgezeit gelang es, durch die Entwicklung leistungsfähigerer Ramanspektrometer (76) die Nachweissensitivität für schwache Signale immer weiter zu steigern.

Etwa seit 1965 wurden Photonenzählssysteme als Registrier-elektronik bei der Aufnahme von Ramanspektren entwickelt. Die Vorteile des Photonenzählens im Vergleich zu anderen Registriermethoden sind von einigen Autoren (1 - 9) und vom Verfasser der vorliegenden Arbeit (10,11) ausführlich beschrieben worden. Inzwischen haben sich diese Systeme zur Registrierung von Ramanspektren allgemein durchgesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein Photonenzähl-system mit einer hohen Linearität selbst bei einer Änderung der Signalintensität um fünf Größenordnungen entwickelt werden, das außerdem eventuell auftretende Erregerlicht-schwankungen elektronisch kompensieren kann. Außerdem sollte untersucht werden, ob auf Grundlage dieser Entwicklung eine einfache Methode für die direkte Registrierung des Depolarisationsgrades von Ramanlinien gefunden werden kann.

Mit einer solchen Anordnung würden sich die zur Bestimmung des Depolarisationsgrades notwendigen Intensitäten $I_{\perp}$ und $I_{\parallel}$ gleichzeitig erfassen lassen, so daß sich ein von den zeitlichen Schwankungen des Erregerlichtes unabhängiger Depolarisationsgrad ergeben würde. Die Methode wäre außerdem zeitsparend, weil eine nachträgliche Auswer-

tung der einzeln erfaßten Spektren sowie die aufwendige Berechnung des Depolarisationsgrades entfallen würden. Ein weiterer Vorteil einer solchen Anordnung wäre die Möglichkeit zu einer genauen Untersuchung der Frequenzabhängigkeit des Depolarisationsgrades einzelner Ramanlinien.

Die hohe Linearität der Photonenzählelektronik ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung des Profils einzelner Ramanlinien. Deshalb wurde es notwendig, die von SCHUBERT (30) unter vereinfachenden Annahmen abgeleiteten Registrierbedingungen für eine profilgetreue Wiedergabe der Linien auf ihre Gültigkeit zu prüfen und gegebenenfalls zu verfeinern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren bei der Konzipierung einer neu zu erstellenden speziellen Registrierelektronik mit digitaler Datenerfassung zu berücksichtigen.

Die Entwicklung einer Elektronik, die es gestattet, Ramanspektren digital zu speichern, wurde für notwendig erachtet, da der dynamische Bereich der Information bei der Registrierung auf Schreiberpapier nur etwa zwei Größenordnungen beträgt. Die Speicherelektronik sollte so ausgelegt werden, daß bei einer nur einmaligen Registrierung eines Spektrums die gesamte physikalisch erfaßbare Information festgehalten werden konnte. Die Möglichkeit der Weiterverarbeitung der gespeicherten Daten mit einer großen Rechenanlage mußte gegeben sein. Die Aufnahme von Ramanspektren mit gleichzeitiger digitaler Datenerfassung sollte bei der Erregung des Ramaneffektes durch kontinuierliche und gepulste Laser als Erregerlichtquellen erprobt werden.

Für die Anregung des Ramaneffektes mit einem gepulsten Laser stand ein Nd:YAG-Riesenimpuls laser mit Emission bei 1064,8 nm und wahlweise bei 523,4 nm durch Frequenzverdopplung mit einem Lithiumniobat-Einkristall zur Verfügung.

Die zu erwartende hohe Nachweisempfindlichkeit der Registrierelektronik mit digitaler Datenerfassung sollte bei der Beobachtung des Hyper-Ramaneffektes bei Anregung im Infraroten und Beobachtung im Sichtbaren und mit einem Monochromator als dispergierendem Element benutzt werden.

Bisher war der Hyper-Ramaneffekt nur mit Rubinlaser-Erregung und Beobachtung im Ultravioletten registriert worden (59,65-68). Als Vorteil der Infrarot-Erregung wurde erwartet:

ein im Vergleich zur Rubinlaser-Erregung verschwindender registrierter optischer, von der Erregerlichtquelle herrührender Untergrund;

ein besseres Signal-Rauschverhältnis des Hyper-Raman-spektrums wegen der erreichbaren hohen Repetitionsraten von Nd:YAG-Lasern

und eine Verhinderung der Zweiphotonenabsorption, die bei Rubinlaser-Erregung bei manchen Substanzen Fluoreszenz im Ultravioletten zur Folge hat und die Beobachtung des extrem lichtschwachen Hyper-Ramaneffektes in diesen Fällen unmöglich macht.

1. Eine spezielle Elektronik für das erregerlichtschwankungs-unabhängige Photonen zählen in der Ramanspektroskopie

1.1. Allgemeines

1.1.1. Der konventionelle Photonen zähler

Die Vorzüge des Photonen zählens beim Nachweis schwacher Lichtintensitäten im Vergleich zu anderen elektronischen Registriersystemen wurde schon früher von einigen Autoren (1-9) beschrieben. Für die speziellen Belange der Ramanspektroskopie entwickelte der Verfasser der vorliegenden Arbeit ein Photonen zählssystem (10,11), das sich bereits seit mehreren Jahren im Labor bewährt hat. Besonders die Entwicklung eines schnellen Diskriminator mit kleinen Totzeiten ermöglichte den generellen Einsatz dieses Systems, wobei auf ein zusätzliches Gleichstromregistriersystem, das früher bei der Aufnahme sehr intensitätsstarker Ramanspektren benötigt wurde, verzichtet werden konnte.

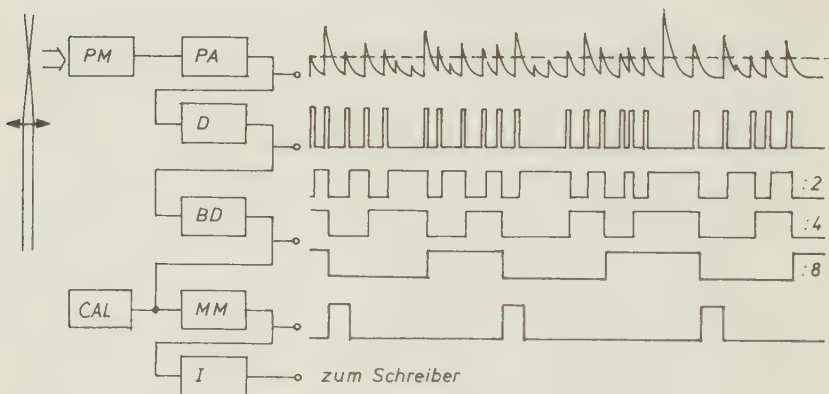


Abb. 1.1 Blockschaltbild eines Photonen zähl systems eigener Bauart.
PM - Photomultiplier, PA - Vorverstärker, D - Diskriminator, BD - Binärteiler, MM - monostabiler Multivibrator, I - Integrator

Abb. 1.1 zeigt ein Blockschaltbild des Photonen zähl ers. An den Monitorausgängen der einzelnen Funktionseinheiten er-

scheinen zur Verdeutlichung der Arbeitsweise der Bausteine elektronische Signale, deren Zeitbasis willkürlich gewählt wurde.

Der Anodenstrom des Photomultipliers PM fließt durch einen Arbeitswiderstand von 500 Ω . Die am Arbeitswiderstand abfallenden Impulse, die eine Halbwertsbreite von etwa 15 ns besitzen, werden über einen Kondensator ausgekoppelt und von dem Vorverstärker PA, der sich in unmittelbarer Nähe des Photomultipliers befindet, um einen Faktor 10 verstärkt. Die Ausgangsimpedanz des Vorverstärkers beträgt 50 Ω . Die vom Vorverstärker kommenden Impulse werden mit einem 50 Ω -Koaxialkabel zum Diskriminator D geleitet, der sich im eigentlichen Photonen-zähler befindet. Die Eingangsimpedanz des Diskriminators beträgt 50 Ω , seine Eingangsempfindlichkeit 10 mV und seine Totzeit ca. 50 ns. Da er in einem gesonderten kleinen Gehäuse aufgebaut ist, kann er leicht durch einen neuen, erst in letzter Zeit entwickelten Diskriminator ersetzt werden, dessen Totzeit $\tau \leq 12$ ns ist. Dem Diskriminator folgt eine Reihe von bistabilen Multivibratoren, die als Binärteiler BD arbeiten. Dieser Teiler, mit dem die Eingangssignalzählrate wahlweise herabgesetzt werden kann, gestattet es, 15 Meßbereiche mit $2^7 = 128$ bis $2^{19} = 524\,288$ Impulsen pro Sekunde einzurichten, die vollkommen linear zusammenhängen. Dem Binärteiler folgt ein monostabiler Multivibrator MM, der bei einer vom Binärteiler kommenden negativen Flanke einen wohldefinierten Rechteckimpuls erzeugt. Für vier weitere Meßbereiche mit $2^3 = 8$ bis $2^6 = 64$ Impulsen pro Sekunde für Vollausschlag des Anzeigeinstrumentes wird der Rechteckimpuls entsprechend gedehnt. Die Justierung dieser Meßbereiche kann über das interne Impulszählratennormal CAL erfolgen. Der Integrator I mit der variablen Zeitkonstanten RC mittelt über die Ladungen der Rechteckimpulse und zeigt am Ausgang eine veränderliche Gleichspannung $U_A(t)$, die der Anzahl der Impulse am Eingang des Photonen-zählers proportional ist.

$$U_A(t) = \frac{\tau_0 \cdot U_0 \cdot G}{q} \int_0^{\infty} N(t-\tau) A(\tau) \cdot d\tau, \quad (1.1)$$

wobei $N(\tau)$ die Impulszählrate am Ausgang des Diskriminators bedeutet, q ist der am Binärteiler eingestellte Teilerwert, τ_0 die Länge und U_0 die Höhe der den monostabilen Multivibrator verlassenden Impulse, $A(\tau)$ die Systemfunktion des integrierenden RC-Gliedes und G die Verstärkung des Integrators.

Die Spannung $U_A(t)$ ist nun nicht zwingend ein unverfälschtes Maß für die Ramanintensität einer Probe, da diese neben der Wellenzahleinstellung des Monochromators auch noch von der Intensität der Erregerlichtquelle abhängt. Eine elektronische Verhältnisschaltung, die es gestattet, zumindest Langzeitschwankungen des Erregerlichtes zu kompensieren, wurde vor über 12 Jahren entwickelt und zusammen mit der damals noch üblichen Gleichstromregistrierung eingesetzt (12,13).

1.1.2. Die konventionelle Verhältnisschaltung

Für diese Verhältnisschaltung wird ein kleiner Bruchteil des Erregerlichtes abgezweigt und von einem Photomultiplier oder einer Photodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt, das der Erregerlichtintensität proportional ist. Dieses Signal wird auf einen Verstärker gegeben, dessen Frequenzgang identisch mit dem des Signalverstärkers ist, und anschließend integriert. Die auf diese Weise erzeugte Referenzspannung

$$U_R(t) = G_R \cdot \overline{U_R} \int_0^{\infty} F(t-\tau) A_R(\tau) d\tau \quad (1.2)$$

wird statt einer konstanten Spannung an die Potentiometerenden eines Kompensationsschreibers gelegt. G_R ist die Verstärkung des Referenzverstärkers, $\overline{U_R}$ die mittlere Referenzspannung, $F(\tau)$ das zeitliche Schwanken der Erregerlichtquellenintensität und $A_R(\tau)$ die Systemfunktion des Referenzverstärkers, der den Frequenzgang eines Tiefpasses hat. Für einen physikalisch realisierbaren Verstärker muß $A(\tau) = 0$ für die Zeiten $\tau < 0$ sein. Weiterhin ist $A(\tau)$ so normiert, daß

$$\int_0^{\infty} A(\tau) \cdot d\tau = 1. \quad (1.3)$$

Nun wird die Signalspannung

$$U_S(t) = G_S \cdot \overline{U_S} \int_0^{\infty} (F-\tau) A_S(\tau) \cdot d\tau, \quad (1.4)$$

die von der Ramanstreuung herrührt, an den Schleifkontakt des Kompensationsschreibers gelegt. $\overline{U_S}$ ist hierbei die mittlere Signalspannung, G_S die Verstärkung und $A_S(\tau)$ die Systemfunktion des Signalverstärkers. Der Ausschlag des Schreibers ergibt sich dann zu

$$Q = \frac{U_S(t)}{U_R(t)} = \frac{G_S \cdot \overline{U_S}}{G_R \cdot \overline{U_R}} \cdot \frac{\int_0^{\infty} F(t-\tau) A_S(\tau) \cdot d\tau}{\int_0^{\infty} F(t-\tau) A_R(\tau) \cdot d\tau}. \quad (1.5)$$

Zusätzliche Ausschläge des Schreibers, die auf das Registrieren des Spektrums oder auf das Rauschen des Signalphotomultipliers zurückzuführen sind, seien hier nicht betrachtet. Es ist offensichtlich, daß die Erregerlichtschwankungen $F(\tau)$ nur dann ausgeglichen werden, wenn die beiden Integrale von Gleichung (1.5) identisch sind. Das aber bedeutet, daß die Systemfunktionen des Signal- und des Referenzverstärkers auch identisch sein müssen. Da man bei einer Registrierelektronik immer mehrere Zeitkonstanten benötigt, um die Registrierbedingungen bei der Aufnahme verschiedener Spektren variieren zu können, ist diese Forderung nur sehr schwierig zu erfüllen. In der Praxis wird man sich mit nur ungefähr gleichen Zeitkonstantenpaaren zufrieden geben, was zu einer Verzögerung des Ausgleiches schneller Erregerlichtschwankungen führt. Aus diesem Grunde wurde für den Aufbau eines neuen Photonenzählsystems eine Verhältnisschaltung entwickelt, die den Quotienten von Signal- und Referenzspannung bereits vor der Integration bildet.

1.2. Das 'rechnende' Photonenzählsystem

1.2.1. Funktionsweise

Abb. 1.2 zeigt das Blockschaltbild des neuen Photonenzählers mit der zusätzlichen Vorrichtung für Analogdivision vor der Integration. Neben der Verhältnisschaltung wurde

der neue Photonen­zähler noch mit einer Detektorsicherung DS ausgestattet. Dieser elektronische Baustein stellt beim Überschreiten einer einstellbaren Signal­zählrate (z.B. $2 \cdot 10^6$ Imp/s) an seinem Ausgang einen Spannungssprung zur Verfügung, der durch die Betätigung eines Elektromagneten den Signalstrahlengang mit einer mechanischen Blende unterbrechen kann.

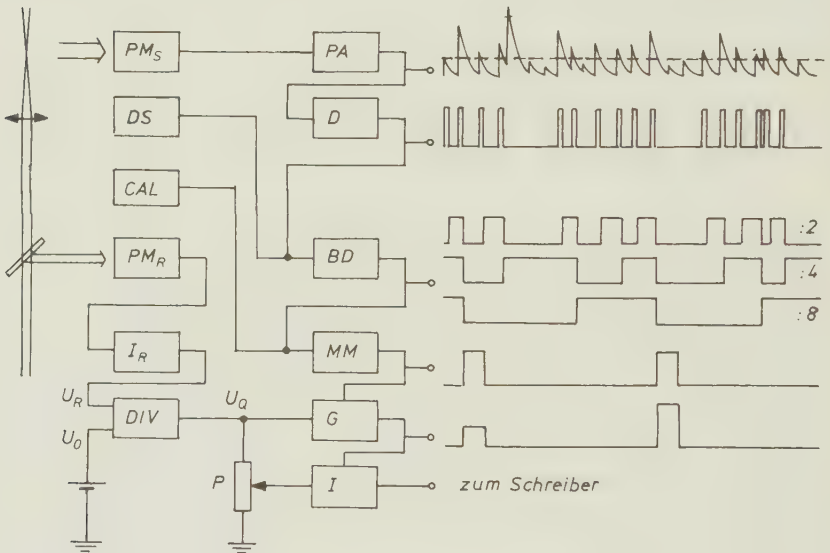


Abb. 1.2 Blockschaltbild des Photonen­zähl­systems mit Ver­hält­nis­schaltung.
PM - Photomultiplier, PA - Vor­ver­stär­ker, D - Dis­kri­mi­ni­er, BD - Bi­nä­r­tei­ler, MM - monos­ta­biler Mul­ti­vib­ra­tor, I - In­te­gra­tor, CAL - Eich­vor­rich­tung, DS - De­tek­torsiche­rung, PM_R - Re­fe­renzmul­ti­p­li­er, I_R - Re­fe­renz­in­te­gra­tor, DIV - Ana­log­di­vi­di­er, G - lineares Tor, P - Po­ten­ti­o­me­ter.

Das vom Referenzphotomultiplier PM_R kommende Signal wird in dem Referenzintegrator I_R etwa 40-fach verstärkt und mit einer Zeitkonstanten von $\tau_R = 1\text{ms}$ gemittelt. Durch die kleine Zeit-

konstante ist gewährleistet, daß alle Erregerlichtschwankungen $F(\tau)$ bis zur Grenzfrequenz $\nu_g = \frac{1}{2\pi\tau_R} = 160 \text{ Hz}$ des Integrators übertragen werden. Die so erzeugte Referenzspannung

$$U_R(\tau) = U_0 \cdot F(\tau) \quad (1.6)$$

wird auf den 'Nenner'-Eingang eines Analogdividierers DIV gegeben, während am 'Zähler'-Eingang die konstante Spannung U_0 liegt. Dieser Analogdividierer ist ein elektronischer Baustein, der es gestattet, auf eine hier nicht erläuterte Art und Weise den Quotienten aus zwei analogen Spannungen zu bilden. Die Möglichkeiten der Realisierung solcher Analogdividierer sind schon früher von SCHMID (53) untersucht und beschrieben worden.

Die Ausgangsspannung des Dividierers ist der Quotient der beiden Eingangsspannungen

$$U_Q(\tau) = \frac{U_0 \cdot U_1}{U_R(\tau)}, \quad (1.7)$$

wobei $U_1 = 1 \text{ Volt}$ ist.

Das lineare Tor G läßt die Spannung U_Q nur dann durch, wenn am Ausgang des monostabilen Multivibrators MM ein Rechteckimpuls erscheint. Der folgende Integrator I mittelt nun mit der variablen Zeitkonstante RC über die von G kommenden Impulse, deren Höhe umgekehrt proportional der Erregerlichtintensität ist. Am Ausgang des Integrators erhält man eine Spannung, die der Gesamtzählrate $N(\tau)$ des Signalphotomultipliers geteilt durch die Erregerlichtintensität proportional ist. Die Gesamtzählrate kann man schreiben als

$$N(\tau) = N_S \cdot F(\tau) \cdot n(\tau) + \overline{N_D}, \quad (1.8)$$

wobei $n(\tau)$ das Rauschen des Signalphotomultipliers darstellen soll. Man sieht, daß durch die Division ein Fehler dadurch entsteht, daß die Dunkelstromzählrate $\overline{N_D}$ unabhängig von der Erregerlichtintensität ist und nicht durch diese geteilt

werden sollte. Darum wird ein Bruchteil $\frac{\overline{N_D} \cdot \tau_o \cdot G}{q}$ der Ausgangsspannung des Dividierers, der der mittleren Dunkelstromzählrate entspricht, mit Hilfe des Potentiometers P abgegriffen und an den invertierenden Eingang des Integrators gelegt. Am Ausgang des Integrators erscheint nun die Spannung

$$U_A(t) = \frac{\tau_o \cdot G}{q} \int_0^\infty U_Q(t-\tau) \cdot (N(t-\tau) - \overline{N_D}) A(\tau) \cdot d\tau \quad (1.9)$$

Hieraus folgt unter Verwendung der Gleichungen (1.6) - (1.8):

$$U_A(t) = \frac{\overline{N_S} \cdot \tau_o \cdot G \cdot U_1}{q} \int_0^\infty \frac{F(t-\tau) \cdot n(t-\tau) \cdot A(\tau) \cdot d\tau}{F(t-\tau)} \quad (1.10)$$

Man sieht sofort, daß jetzt durch die Bildung des Quotienten die Erregerlichtschwankungen $F(\tau)$ immer verschwinden.

1.2.2. Der Einfluß des Referenzphotomultiplierauschens

Bisher wurde angenommen, daß der Referenzphotomultiplier kein Rauschen zeigt und daß die Referenzspannung nur eine Funktion der Erregerlichtintensität ist. Nun soll untersucht werden, welchen Einfluß das Rauschen des Referenzphotomultipliers auf die Methode der Analogdivision vor der Integration hat und bei welchem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) das Verfahren noch zufriedenstellend arbeitet.

Die Referenzspannung sei

$$U_R(\tau) = U_o \cdot n_R(\tau) \quad (1.11)$$

wobei $n(\tau)$ die Rauschfunktion ist. Der zeitliche Mittelwert der Referenzspannung ergibt sich zu

$$\overline{U_R(\tau)} = U_o \quad (1.12)$$

wobei jetzt angenommen wird, daß keine Erregerlichtschwankungen stattfinden. In Gleichung (1.7) ist das Verhältnis

$$Q = \frac{J_o}{\overline{U_R(\tau)}} \quad (1.13)$$

enthalten, dessen zeitliches Mittel nach Gleichung (1.12)

$$\bar{Q} = \frac{\overline{U_0}}{\overline{U_R(\tau)}} \stackrel{!}{=} 1 \quad (1.14)$$

sein sollte. Um das wahre zeitliche Mittel des Quotienten aus Gleichung (1.13) zu bestimmen, sei ein Integrator betrachtet, der die Systemfunktion

$$A_R(\tau) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_1} & \text{für } 0 \leq \tau \leq \tau_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.15)$$

besitzen möge. Wenn m/τ_1 die mittlere Zählrate des Referenzphotomultipliers während der Integrationszeit τ_1 ist, erhält man für die mittlere Referenzspannung

$$\overline{U_R(\tau)} = U_0 = \frac{m}{\tau_1} \cdot U_2 \cdot \tau_2, \quad (1.16)$$

wobei U_2 die mittlere Pulshöhe und τ_2 die mittlere Pulsbreite des Referenzphotomultipliers ist. Da die Impulsfolge von Photomultipliern eine Poissonverteilung hat (14,15), ist die Wahrscheinlichkeit, daß während der Integrationszeit τ_1 gerade k Impulse gezählt werden

$$P(k) = \frac{m^k}{k!} \cdot e^{-m}, \quad (1.17)$$

während die mittlere Anzahl von Impulsen nach Bernoulli durch

$$m = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot P(k) \quad (1.18)$$

gegeben ist. Darum erhält man mit der Wahrscheinlichkeit $P(k)$ eine Referenzspannung

$$U_R(\tau)_k = k \cdot \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot U_1 \quad (1.19)$$

oder zusammen mit den Gleichungen (1.13) und (1.16) ein Verhältnis

$$Q_k = \frac{m}{k} \quad . \quad (1.20)$$

Der Mittelwert des Quotienten Q_k über alle k ist

$$\overline{Q_k} = m \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{P(k)}{k} \quad . \quad (1.21)$$

Die Mittelwerte Q_k als Funktion von m wurden mit Hilfe eines Computers berechnet. Tabelle 1.1 zeigt diese Mittelwerte für verschiedene Werte von m mit den dazugehörigen Signal-Rausch-

m	10	20	50	100	200	500	1000
S/N	3,2	4,5	7	10	14	22	32
$\overline{Q_k}$	1,1	1,05	1,02	1,01	1,005	1,002	1,001

Tab. 1.1 Abhängigkeit von $\overline{Q_k}$ von verschiedenen S/N-Verhältnissen des Referenzsignals.

Verhältnissen. Wenn man annimmt, daß der Referenzphotomultiplier während der Integrationszeit 1000 Impulse erzeugt, dann ergibt sich für den Quotienten ein absoluter Fehler von 0,1 %. Falls die Erregerlichtintensität um einen Faktor fünf fallen sollte, findet man nach Tabelle 1.1 einen absoluten Fehler von 0,5 %. Die Ausgangsspannung U_A des Integrators hat sich also während dieses Vorgangs um 0,4 % geändert; dies ist ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen von Analogdividierern liegt.

Mit der für den Referenzintegrator I_R gewählten Zeitkonstanten von $\tau_R = 1$ ms und mit einer Quantenausbeute des Referenzphotomultipliers von einigen Prozent errechnet sich die zum befriedigenden Funktionieren der Verhältnisschaltung mindestens benötigte Referenzlichtleistung zu weniger als 10^{-11} W.

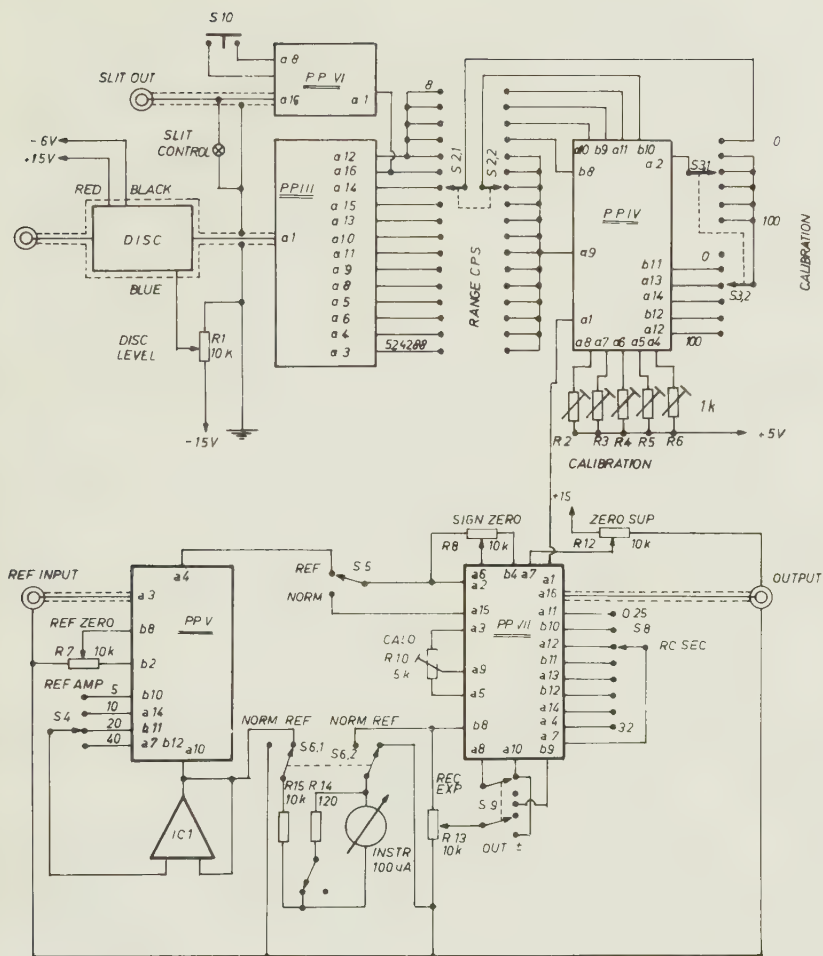


Abb. 1.3 Verdrahtungsplan des Photonenzählers (ohne Vorverstärker)

1.2.3. Die Schaltung des gesamten elektronischen Systems

Die gesamte elektronische Schaltung ist bis auf die des Vorverstärkers und die des Diskriminators auf fünf Printplatten (PP III - PP VII) realisiert. Die Printplatten sind in NIM-Standard-Einschüben untergebracht, deren Stromversorgung durch zwei Printplatten PP I und PP II, die sich in dem NIM-Standard-Netzgerät befinden, gewährleistet wird. Die NIM-Standard-Spannungen wurden auf ± 15 V und +5V geändert. Die - 6 V blieben erhalten. Abb. 1.3 zeigt den Gesamtverdrahtungsplan des Photonen Zählsystems, wobei der Vorverstärker und die Gleichspannungsversorgung nicht inbegriffen sind.

1.2.3.1. Der Vorverstärker

Abb. 1.4 zeigt den Schaltplan des Vorverstärkers, der im wesentlichen aus dem Hf-Videoverstärker SG 3401 der Fa. Silicon General besteht. Durch externe Beschaltung mit dem

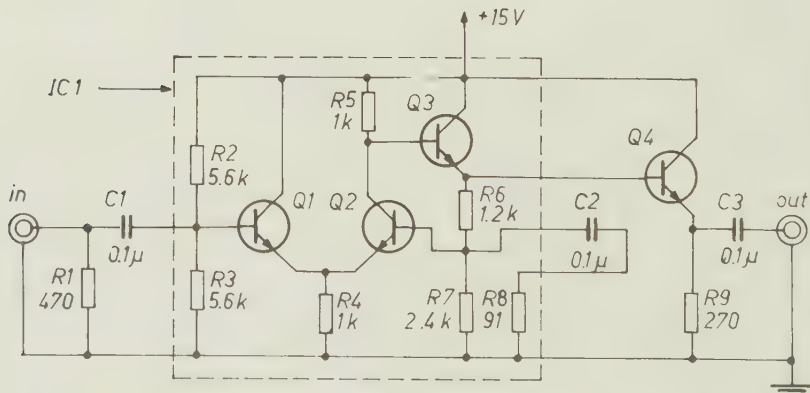


Abb. 1.4 Schaltplan des Vorverstärkers
IC 1 - SG 3401, Q 4 - BC 108 A

Kondensator C_2 wird die Spannungsverstärkung auf 20 dB festgelegt, wobei sich die untere Grenzfrequenz zu $\nu_g = \frac{1}{2\pi R_8 \cdot C_2}$ ≈ 16 kHz ergibt. Die obere Grenzfrequenz liegt bei über

100 MHz, wodurch sich Anstiegs- und Abfallzeiten von etwa 5 ns einstellen. Der Transistor Q 4 wurde als Emitterfolger extern am Ausgang des Videoverstärkers angeschlossen. Der Gesamtverstärker kann somit eine maximale Ausgangsspannung von $2,5 V_{SS}$ bei einem Lastwiderstand von 50Ω liefern. Die Ausgangssignale des Vorverstärkers gelangen über ein Triaxialkabel zu dem eigentlichen Photonenzählsystem, wobei die zweite Abschirmung als Leitung für + 15 V die Stromversorgung des Vorverstärkers gewährleistet.

1.2.3.2. Der Diskriminator

Abb. 1.5 zeigt den Schaltplan des schnellen Diskriminators. Er ist zur Vermeidung von Rückkopplungseffekten in

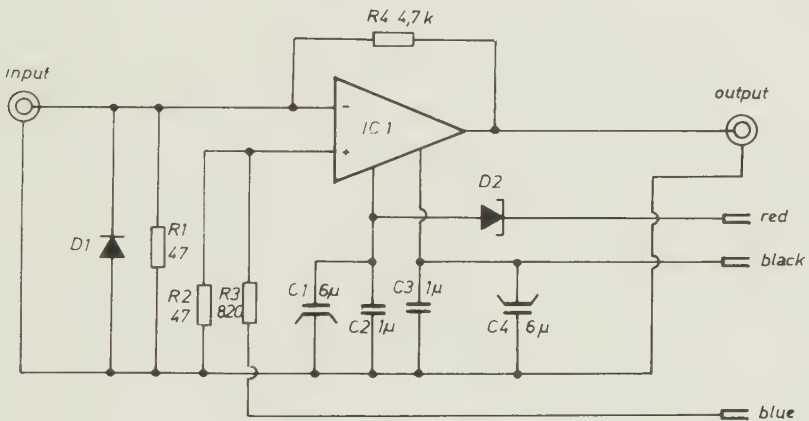


Abb. 1.5 Schaltplan des Diskriminators
IC 1 - SG 710 A, D 1 - 1 N 4148, D 2 - ZF 2,7

einem separaten Metallgehäuse untergebracht, das sich in dem Einschub für die Printplatten PP III und PP IV in der Nähe der Eingangsbuchse befindet. Mit dem Eingangswiderstand $R 1 = 47 \Omega$ und dem Gegenkopplungswiderstand $R 4 = 4,7 k\Omega$ wird die Verstärkung des schnellen Komparators IC 1 auf 100 festgelegt. Dadurch wird bei einer Eingangsspannung von - 10 mV die Triggerschwelle der nachfolgenden digitalen integrierten Bausteine überschritten und zugleich eine gute Puls-

paarauflösung gewährleistet. Über den Widerstand R 3 wird durch das sich auf der Frontplatte des Einschubs befindende Wendelpotentiometer R 1 von Abb.1.3 eine veränderliche negative Spannung an den nichtinvertierenden Eingang des IC 1 gelegt, was zu einer Änderung der Ansprechempfindlichkeit des Diskriminators führt.

Abb. 1.6 zeigt den Schaltplan des sehr schnellen Diskriminators, der vom Verfasser dieser Arbeit erst in letzter Zeit entwickelt wurde. Er besteht im wesentlichen aus dem

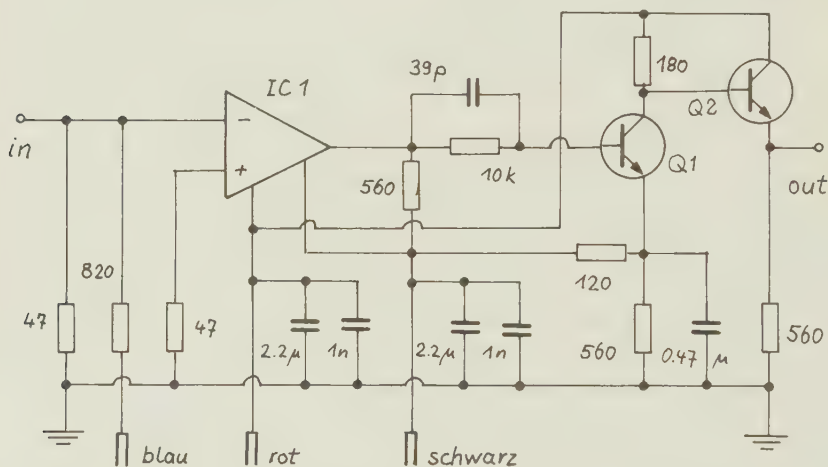


Abb. 1.6 Schaltplan des sehr schnellen Diskriminators
IC 1 - Am 685,
Q 1,2 - BC 108 A.

sehr schnellen Komparator Am 685 der Fa. Advanced Micro Devices, der für die schnelle, emittergekoppelte ECL-Logik vorgesehen ist. Die Transistoren Q 1 und Q 2 dienen zur Pegelumsetzung der Ausgangssignale dieses Bausteins auf das Eingangsspannungsniveau der in den nachfolgenden Funktionseinheiten verwendeten TTL-Logik. Der sehr schnelle Diskriminator kann den vorher beschriebenen schnellen Diskriminator ersetzen; hierbei muß jedoch die positive Spannungsversorgung von + 15 V auf + 5 V erniedrigt werden.

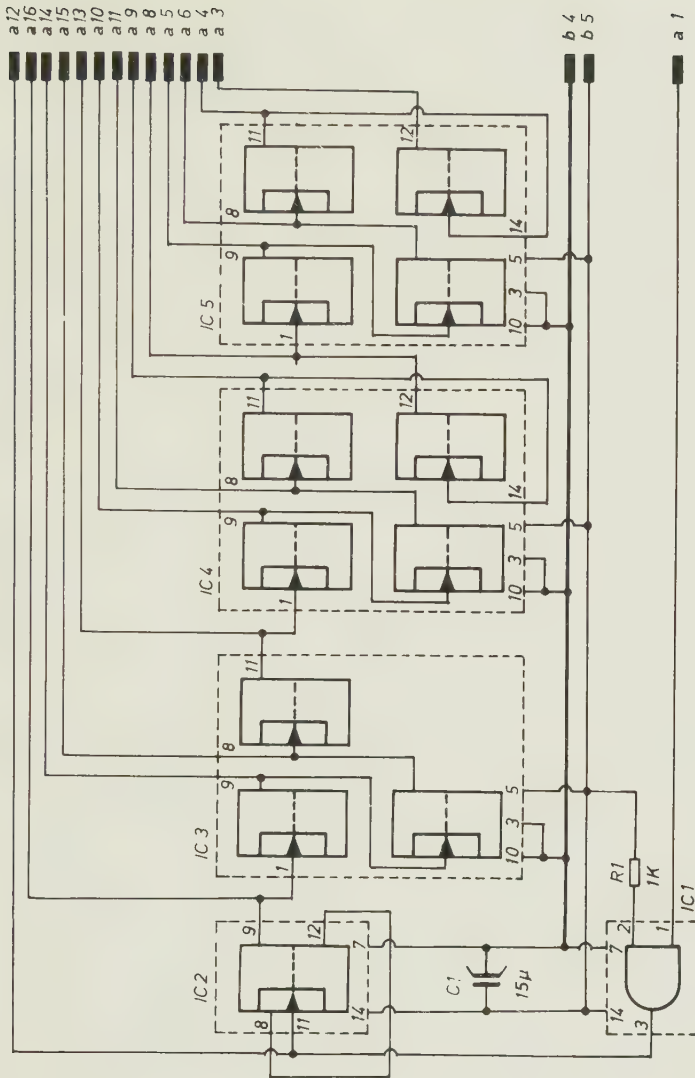


Abb. 1.7 Schaltplan des Binärteilers
 IC 1 - SN 7400 N, IC 2 - SN 7474 N,
 IC 3, 4, 5 - SN 7493 N.

1.2.3.3. Der Binärteiler

Am Eingang dieser Printplatte (PP III, Abb. 1.7) wird ein Gatter des IC 1 als Treiber für die nachfolgenden Stufen verwendet. Die Binärteilung der Eingangsimpulszahlrate erfolgt durch ein schnelles Flip-Flop des IC 2 und durch die 11 nachfolgenden Flip-Flops der IC 3, IC 4 und IC 5. Bei der Verwendung des sehr schnellen Diskriminators von Abb. 1.6 müssen die IC 1 und IC 2 durch die sehr schnellen Typen der Serie SN 74 S der Fa. Texas Instruments ersetzt werden, um ein Funktionieren der Schaltung bis Frequenzen von über 50 MHz zu garantieren. Der Schalter S 2 dient zur Meßbereichseinstellung des Gerätes; die erste Ebene dieses Schalters schaltet die Meßbereiche von $2^7 = 128$ Imp/s bis $2^{19} = 524\,288$ Imp/s für Vollausschlag des Anzeigeeinstrumentes.

1.2.3.4. Der monostabile Multivibrator und die Eichvorrichtung

Der Schaltplan dieser Printplatte (PP IV) ist in Abb. 1.8 zu sehen. Der monostabile Multivibrator ist mit dem integrierten Schaltkreis IC 1 aufgebaut worden. Die zweite Ebene des Schalters S 2 schaltet die Meßbereiche von $2^3 = 8$ Imp/s bis $2^6 = 64$ Imp/s für Vollausschlag des Anzeigeeinstrumentes. Hierbei wird die Dauer des am Ausgang des Monoflops erscheinenden Rechteckimpulses durch Einschalten der Kapazitäten C 1 bis C 5 bzw. der Widerstände R 1 bis R 5 verändert. Mit den Wendeltrimmpotentiometern R 2 bis R 6 von Abb. 1.3, die sich an der Frontseite des Einschubes befinden, läßt sich die Dauer T des Rechteckimpulses für die verschiedenen Meßbereiche auf die Werte der Tab. 1.2 einstellen:

Meßbereich Imp/s	2^3	2^4	2^5	2^6	$2^7 \dots 2^{19}$	Tab. 1.2
T µs	1250	625	312,5	156,25	78,125	

Die erste Ebene des Schalters S 3 dient zur Umschaltung des Eingangs des IC 1 vom Ausgang des Binärteilers auf den Ausgang der Eichvorrichtung. Als Quelle für die Eichimpulszahlraten wird die Netzversorgung verwendet.

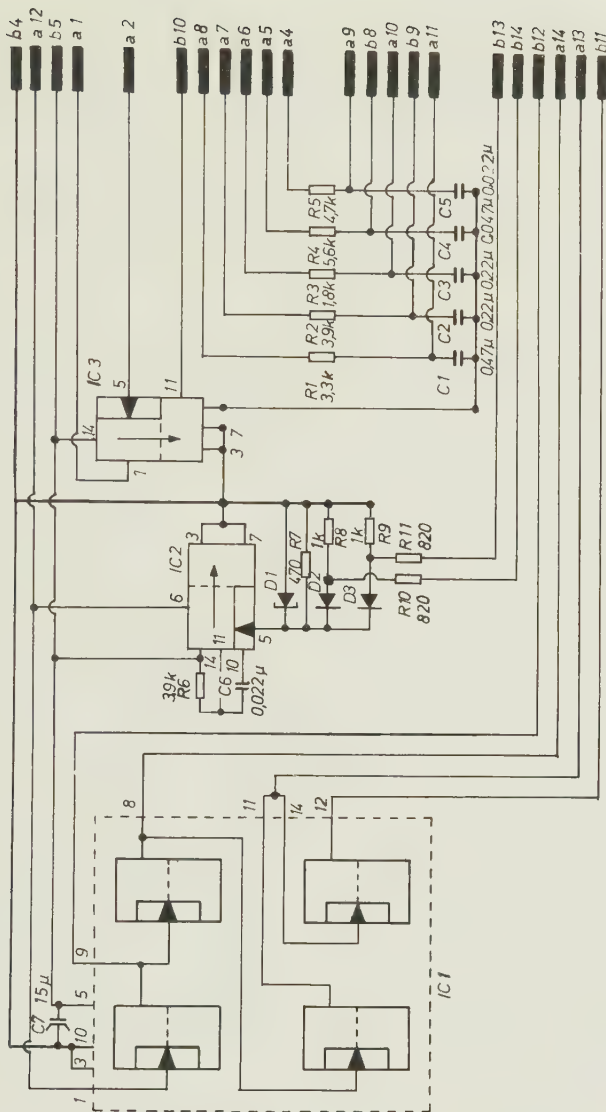


Abb. 1.8 Schaltplan des monostabilen Multivibrators und der Eichvorrichtung
 IC 1 - SN 7493 N, IC 2,3 - SN 74121 N, D 1 - ZD 5,6,
 D 2,3 - 1 N 4148.

Die durch Zweiweggleichrichtung entstehenden 100 Imp/s werden durch den Monoflop IC 2 in Impulse größerer Flankensteilheit und einer Dauer von ca. 80 μ s verwandelt. Die vier nachfolgenden Flip-Flops des IC 3 erzeugen nun aus den den IC 2 verlassenden 100 Imp/s durch Binärteilung 50, 25, 12,5 und 6,25 Imp/s, die mit der zweiten Ebene des Schalters S 3 an den Eingang des monostabilen Multivibrators geschaltet werden können.

1.2.3.5. Der Referenzintegrator und der Analogdividierer

Den Schaltplan dieser Printplatte (PP V) zeigt Abb. 1.9. Hier ist der Operationsverstärker OA1 als Miller-Integrator mit der Zeitkonstanten $\tau_R = 1$ ms und der festen Verstärkung 40 geschaltet. Mit dem Schalter S 4 kann die Ausgangsspannung von OA 1 um die Faktoren 2, 4 und 8 vermindert werden, der Dunkelstrom des Referenzsignal-Photomultipliers kann mit dem Wendelpotentiometer R 7 von Abb.1.3 kompensiert werden. Die so erzeugte Referenzspannung U_R wird auf den Nennereingang des Analogdividierers AD 1 gegeben. Die Ausgangsspannung des AD 1 ist $U_Q = 10 U_0 / (U_R + U_1) + U_2$. Die konstante Spannung U_0 wird von dem Spannungsteiler R 18, R 19 gebildet. Mit den Wendeltrimmpotentiometern R 14 und R 15 können die Spannungen U_1 und U_2 zur fehlerfreien Quotientenbildung auf Null gestellt werden. Über den Schalter S 5 von Abb. 1.3 gelangt die Spannung U_Q bei Referenzbetrieb an den Eingang des linearen Tores auf der Printplatte PP VII, während ein Teil dieser Spannung vom Wendelpotentiometer R 9 von Abb. 1.3 abgegriffen und über den Widerstand R 19 auf PP VII zur Unterdrückung des Dunkelstromes des Signalphotomultipliers auf den Eingang des Operationsverstärkers OA 2 auf dieser Printplatte gegeben wird.

1.2.3.6. Die elektronische Detektorsicherung

In Abb. 1.10 ist der Schaltplan dieser Printplatte (PP VI) gezeigt. Der erste Monoflop MF 1 in dem integrierten Schaltkreis IC 1 wandelt die vom Binärteiler auf der Printplatte PP III kommenden Impulse in Rechteckimpulse von ca. 100 ns Dauer um. Über die Diodenpumpe C 1, D 1, D 2 und das

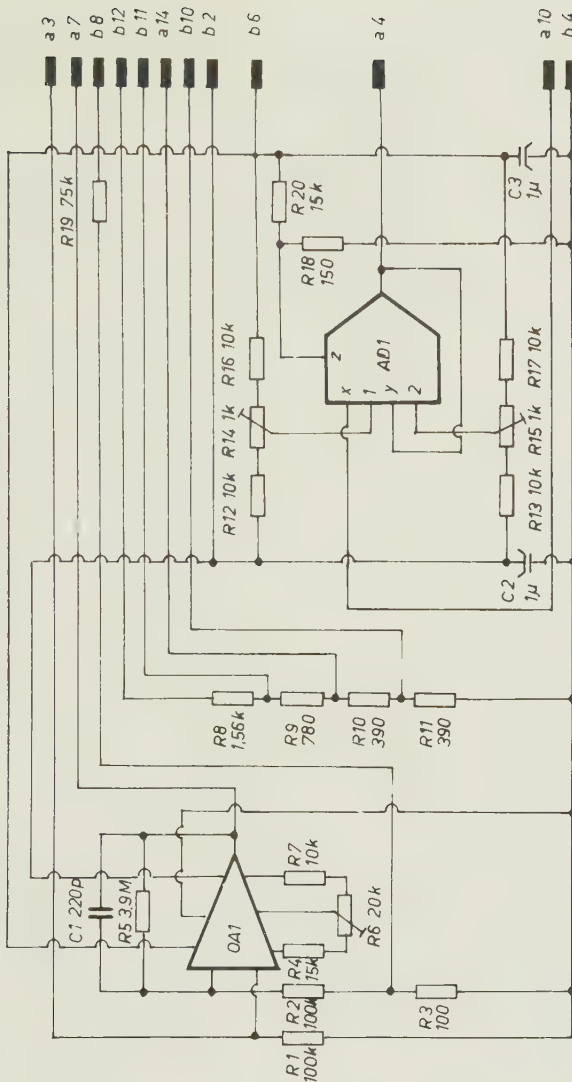


Abb. 1.9 Schaltplan des Referenzintegrators und des Analogdividers
 OA 1 - Nexus Q 101 A,
 AD 1 - Burr-Brown 4095/15

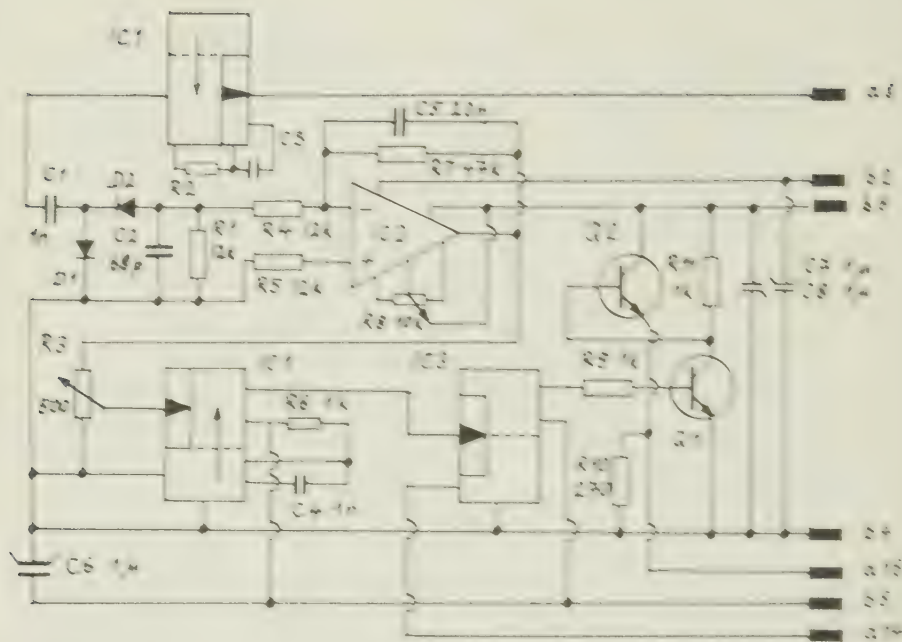


Abb. 1.10 Schaltplan der Detektor-Sicherung.
 IC 1 - SN 74123 N, IC 2 - SN 7474,
 IC 3 - SN 74105 N, S 1 - SN 108 N,
 S 2 - SN 108 N

Integrierglied $S 1$, $C 1$ gelangen die Pulse auf den nicht-invertierenden Eingang des Komparators $IC 1$, dessen Ausgang beim Überschreiten der mit dem Potentiometer $R 3$ einstellbaren Schwelle einen Spannungsernung zeigt, der über den zweiten Monoflop $IC 2$ in $IC 1$, den Flip-Flop $IC 3$ und die Transistoren $T 1$ und $T 2$ an den Ausgang gelangt. Mit dem Tastschalter $S 12$ von Abb. 1.3 kann die Detektor-Sicherung zurückgestellt werden.

1.1.3.7. Das lineare Tor und der Integrator

Der Schaltplan dieser Printplatte (77 VII) ist in Abb. 1.11 zu sehen. Der Operationsverstärker $OA 1$ ist hier als lineares Tor geschaltet. An den Eingang des Tors kann

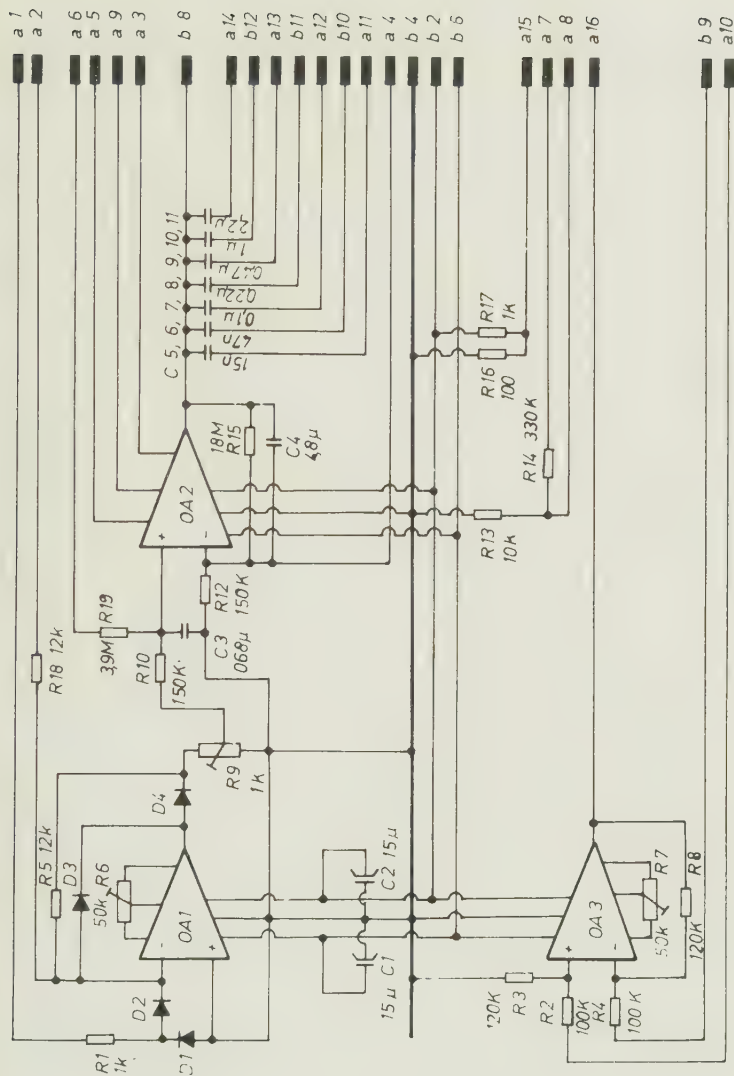


Abb. 1.11 Schaltplan des linearen Tores und des Integrators
 OA 1,3 - Nexus SQ 10 a, OA 2 - Nexus Q 101 A,
 D 1-4 - 1 N 4148.

mit dem Schalter S 5 von Abb. 1.3 wahlweise die vom Ausgang des Analogdividierers AD 1 kommende negative Spannung, oder die vom Spannungsteiler R 16, R 17 erzeugte konstante negative Spannung gelegt werden. Gesteuert wird die Tor-schaltung durch die über R 1 vom IC 1 auf der Printplatte PP IV kommenden Impulse, wobei die logische Null das Tor öffnet und die logische Eins das Tor schließt.

Der Operationsverstärker OA 2 arbeitet als Miller-Integrator. Durch die Widerstände R 10 und R 15 und die Kapazitäten C 3 und C 4 hat er eine feste Zeitkonstante von 0,25 s. Durch den Schalter S 8 von Abb. 1.3 können wahlweise die Kapazitäten C 5 bis C 11 in den Gegenkopplungszweig parallel zu R 15 und C 4 geschaltet werden, so daß sich die Zeitkonstante zusätzlich auf Werte zwischen 0,5 und 32 s einstellen läßt. Das Wendeltrimmpotentiometer gestattet die genaue Anpassung der Ausgangsspannung des Integrators an das Anzeigement. Der Operationsverstärker OA 3 arbeitet als Impedanzwandler, wobei durch den Schalter S 9 von Abb. 1.3 die Polarität der Ausgangsspannung gewählt werden kann. Mit dem Wendelpotentiometer R 13 von Abb. 1.3 wird der Bruchteil der Ausgangsspannung des Integrators, der am Ausgang des Impedanzwandlers erscheinen soll, zum Zwecke der Schreiberanpassung abgegriffen. Durch das Wendelpotentiometer R 12 von Abb. 1.3 kann eine zusätzliche positive Spannung an den invertierenden Eingang des Impedanzwandlers gegeben werden, womit eine Bereichsverschiebung der Signalspannung bewirkt wird.

1.3. Die Erprobung der gesamten aufgebauten Apparatur

1.3.1. Experimentelles

Die Versuche wurden mit einem Ramanspektrometer durchgeführt, das schon früher (10,11) für den Nachweis der Leistungsfähigkeit einer Methode zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von Photomultipliern bei sehr schwachen Signalen verwendet worden war, und das anderweitig ausführlich beschrieben wird (16). Als Erregerlichtquelle wurde ein Argon-Ionen-Laser Modell 165 der Fa. Spectra Physics benützt. Die Leistung der Laserlinie bei 514,5 nm konnte kontinuierlich zwä-

schen 100 und 1200 mW verändert werden. Nach einem Vorschlag von AMMANN und HACKER (16) wurde das Streulicht in der Fokussierungslinse als Referenzlicht verwendet. Bei dieser Methode werden die einzelnen Fasern eines flexiblen Lichtleiters aufgefächert und an den Rand der Fokussierungslinse geklebt. Am anderen Ende eines derart präparierten Lichtleiters befand sich ein RCA 1P21 als Referenzphotomultiplier, der das von der Fokussierungslinse kommende Streulicht in ein elektrisches Signal verwandelte. Um ein simultanes Registrieren des Raman- und des Referenzsignals zu ermöglichen, wurde an den Ausgang des Referenzintegrators ein zweiter Schreiber angeschlossen. Da die Einstellzeit dieses Schreibers 1 s betrug, wurde das Referenzsignal mit einer Zeitkonstante von etwa 0,25 s aufgezeichnet. Die Zeitkonstante des Referenzintegrators selbst wurde durch das Anschließen des Schreibers nicht verändert. Als Probe für die Erzeugung des Ramanstreulichtes wurde ein LiNbO_3 -Einkristall benützt.

1.3.2. Meßergebnisse

Die Leistungsfähigkeit des elektronischen Systems zum erregerlichtschwankungsunabhängigen Registrieren von Raman-spektren wird anhand von drei Beispielen nachgewiesen. Abb. 1.12 zeigt die Schreiberkurven des Referenz- (a) und des Ramansignals (b) bei fester Gittereinstellung des Doppelmonochromators. Während die Laserleistung in Stufen verändert wurde, blieb das Ramansignal konstant. Es ist deutlich zu sehen, wie sich das Signal-Rausch-Verhältnis des Ramansignals mit abnehmender Laserleistung verschlechtert.

Ein ähnlicher Versuch ist in Abb. 1.13 wiedergegeben. Hier wurden willkürliche Schwankungen der Laserleistung verursacht. Wie man sieht, werden auch sehr große und schnelle Laserschwankungen vollkommen kompensiert. Auch hier nimmt das Schrotrauschen (17) des Ramansignals bei kleinen Laserleistungen deutlich zu.

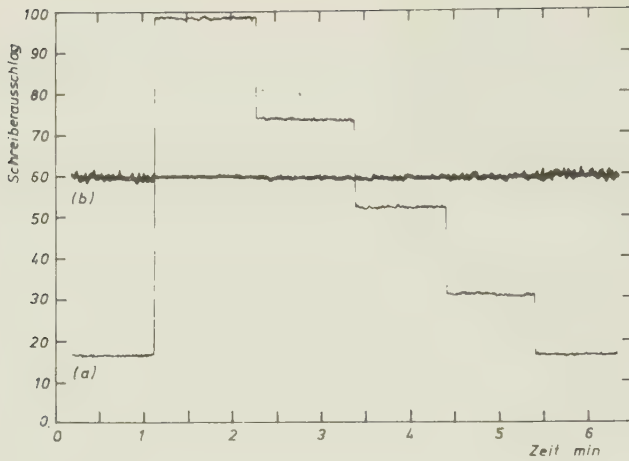


Abb. 1.12 Laserleistung und Ramanintensität bei funktionierender Verhältnisschaltung
 (a) Laserleistung 800 mW für Schreibervollaus-
 schlag
 (b) Ramansignal, 32000 Imp/s für Schreibervoll-
 ausschlag bei 800 mW Erregerlichtleistung;
 Zeitkonstante RC = 0,5 s

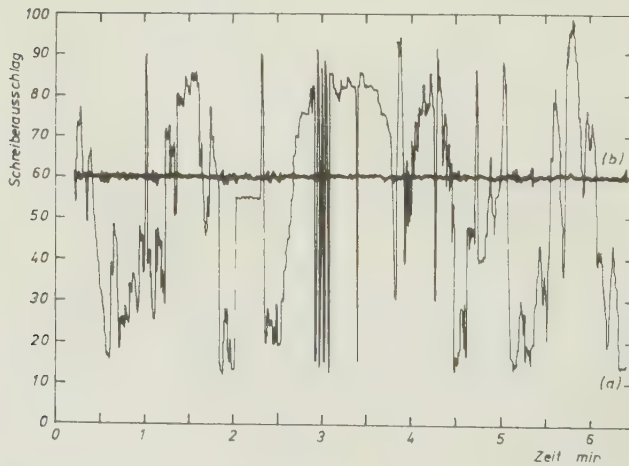


Abb. 1.13 Ramansignal (b) bei willkürlich schwankender
 Laserleistung (a)
 Die Aufnahmebedingungen sind dieselben wie bei
 Abb. 1.12

Die Abb. 1.14 und 1.15 demonstrieren die Wirksamkeit der Verhältnisschaltung bei der Registrierung von Raman-spektren. Abb. 1.14 Kurve (b) zeigt die E-Moden im Raman-

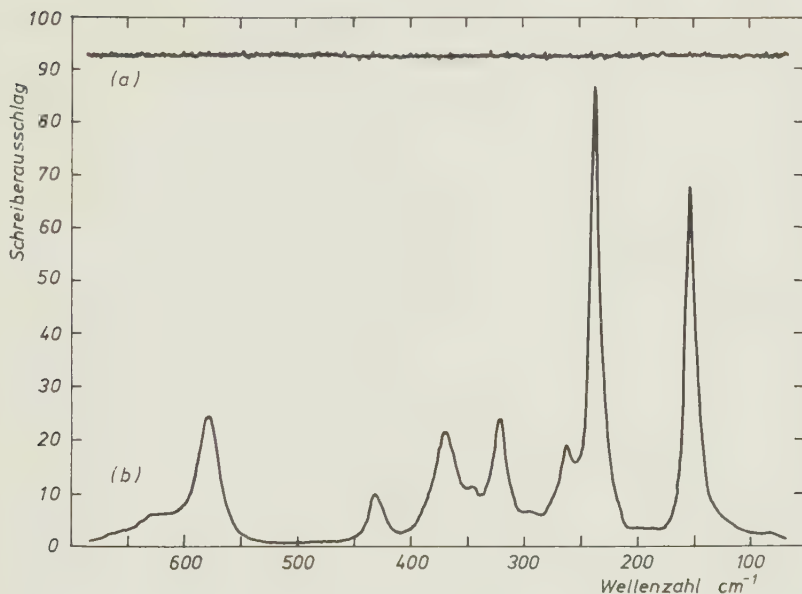


Abb. 1.14 Ramanspektrum der E-Moden von LiNbO_3
(a) Laserleistung 800 mW für Schreibervoll-ausschlag
(b) Spaltbreite $s = 3 \text{ cm}^{-1}$, Spalthöhe $h \approx 2 \text{ mm}$,
Registriereschwindigkeit $v = 100 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$,
Zeitkonstante $RC = 0,5 \text{ s}$, Empfindlichkeit
64000 Imp/s für Schreibervollausschlag

spektrum von LiNbO_3 im Bereich von 100 bis 650 cm^{-1} bei einer konstanten Laserleistung von etwa 750 mW.

Kurve (a) in Abb. 1.15 zeigt willkürliche Schwankungen der Laserleistung, die die Intensität von Ramanlinien sehr stark beeinflussen und die zu dem verzerrten Ramanspektrum

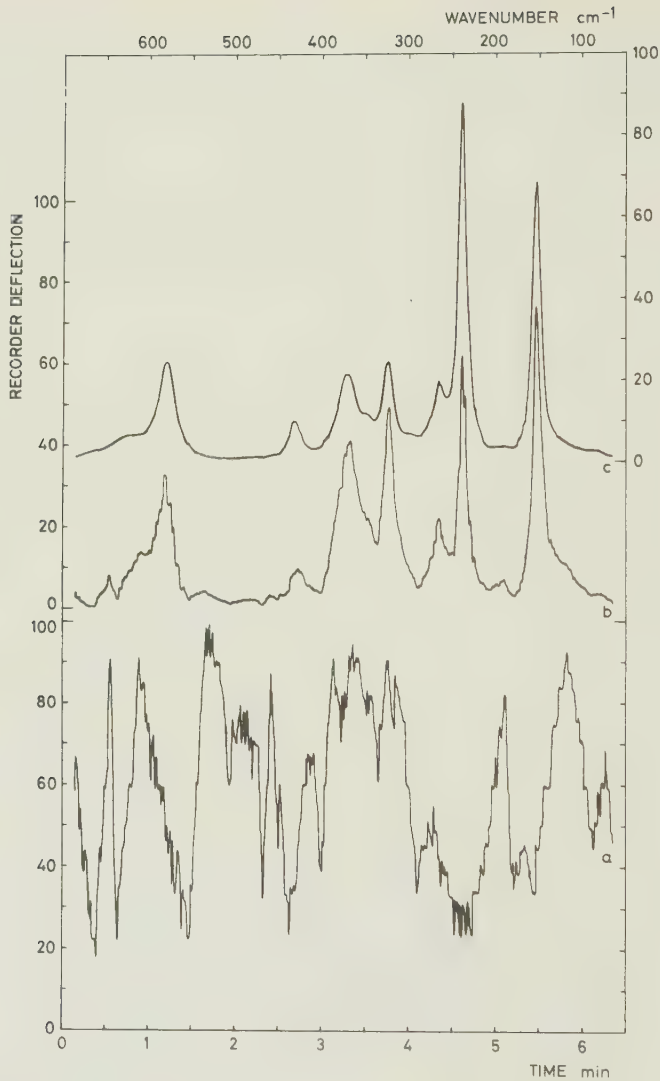


Abb. 1.15 Ramanspektrum von Abb. 1.14 mit und ohne Ausgleich der Erregerlichtschwankungen
(a) Laserleistung 800 mW für Schreibervollauschlag;
(b) Ramanspektrum von Abb. 1.14 ohne Verhältnisschaltung;
(c) Ramanspektrum von Abb. 1.14 mit Verhältnisschaltung.

von Kurve (b) führen. Dieses Spektrum wurde mit einer konstanten Referenzspannung aufgenommen, was bedeutet, daß die Verhältnisschaltung außer Betrieb war. Nun wurde dasselbe Spektrum mit funktionierender Verhältnisschaltung erneut aufgenommen, wobei die Laserschwankungen von Kurve (a) so genau wie möglich reproduziert wurden. Das so erzielte Spektrum zeigt Kurve (c). Es ist deckungsgleich mit dem Spektrum von Abb. 1.14, abgesehen von einem geringfügig höheren Rauschen bei niedrigen Laserleistungen.

1.3.3. Schlußfolgerungen

Um die Effektivität der Verhältnisschaltung deutlich zu demonstrieren, wurden Schwankungen des Erregerlichtes künstlich hervorgerufen, die in diesem Ausmaß bei einem normal funktionierenden Lasersystem nicht vorkommen. Aber selbst bei stabilisierten Lasern wurden Leistungsschwankungen bis zu 3 % festgestellt. Beim Registrieren von Ramanspektren mit gewollter oder gar benötigter Änderung der Laserleistung ist ein System zum Ausgleich der Erregerlichtschwankungen absolut notwendig. So wurde in einer Arbeit von FRIES (18) ein Quarzeinkristall bis kurz unter den Phasenumwandlungspunkt erhitzt und anschließend ein Ramanspektrum bei geringer Laserleistung registriert. Vor der erneuten Aufnahme eines Ramanspektrums wurde die Laserintensität so erhöht, daß die im Quarzkristall absorbierte Lichtleistung dazu ausreichte, durch eine weitere leichte Erhitzung den Phasenumwandlungspunkt zu überschreiten. Die im zweiten Ramanspektrum auftretenden Veränderungen waren nur auf die Phasenumwandlung zurückzuführen, da durch die Verhältnisschaltung die Erhöhung der Laserleistung kompensiert worden war.

Bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Gasen mit einem nicht stabilisierten Argon-Ionen-Laser hoher Leistung (19) als Erregerlichtquelle bewährte sich die hier beschriebene Verhältnisschaltung ebenfalls. Die näheren Einzelheiten dieses Experimentes werden in Abschnitt 3.4.2. der vorliegenden Arbeit beschrieben.

2. Die direkte Registrierung des Depolarisationsgrades von Flüssigkeiten und Gasen

2.1. Allgemeines

2.1.1. Konventionelle Methoden

Für die Bestimmung des Depolarisationsgrades gibt es mehrere Anordnungen, die schon früher beschrieben wurden (20-26). Sie basieren im wesentlichen auf zwei Grundverfahren (20,23), bei denen entweder die Polarisationssebene des in Beobachtungsrichtung gestreuten Lichtes oder aber die des Erregerlichtes um 90 Grad gedreht wird, wobei vorausgesetzt ist, daß die Erregerlichtquelle linear polarisiertes Licht aussendet.

Bei der zweiten Methode wird ein Polarisationsrotator in den Erregerlichtstrahl (z-Achse) gebracht, der dessen Polarisationssebene so dreht, daß sie sich wahlweise parallel (x-Achse) oder senkrecht (y-Achse) zur Beobachtungsrichtung befindet. Zur Ausschaltung der Apparatepolarisation kann z.B. ein Analysator in den Strahlengang zwischen Probe und Eintrittsspalt des Monochromators gebracht werden.

Während die Orientierung des Analysators (y-polarisiert) festgehalten wird, beobachtet man bei y-polarisiertem Laserstrahl die Ramanintensität $I_{||}$ und bei x-polarisiertem Laserstrahl die Ramanintensität $I_{\perp}$. Der Depolarisationsgrad ρ_s wird nun definiert als

$$\rho_s = \frac{I_{\perp}}{I_{||}} = \frac{3}{45} \frac{\gamma^2}{\bar{\alpha}^2 + 4 \gamma^2} \quad (2.1)$$

wobei $\bar{\alpha}$ der Mittelwert des abgeleiteten Polarisierbarkeitsensors und γ seine Anisotropie ist.

Bei der herkömmlichen Bestimmung des Depolarisationsgrades werden der polarisierte und der depolarisierte Anteil des Ramanstreulichtes einzeln und zeitlich nacheinander auf-

genommen, in letzter Zeit sind jedoch in der Literatur zwei Methoden beschrieben worden, die es erlauben, den Depolarisationsgrad direkt als Funktion der Frequenz zu bestimmen (27,28).

2.1.2. Methoden zur Messung des Depolarisationsgrades ρ_s als Funktion der Frequenz

2.1.2.1. Die Methode der Fa. JEOL

In einem kommerziellen System der Fa. JEOL wird der eingestrahlte Laserstrahl mechanisch durch einen rotierenden Sektorspiegel zerhackt und dann abwechselnd auf zwei verschiedene Beleuchtungssysteme durchgelassen bzw. reflektiert. Während der reflektierte Laserstrahl dieselbe Polarisations-ebene behält, wird die des durchgelassenen Strahls um 90° gedreht. Danach werden die beiden Laserstrahlen rekombiniert und auf die Probenzelle fokussiert, so daß das Spektrometer abwechselnd die Ramanstreulichtintensitäten $I_\perp$ und $I_\parallel$ beobachtet. Ein elektronisches System, das nicht genauer beschrieben wird, registriert automatisch den Quotienten der parallelen und senkrechten Komponenten und damit den Depolarisationsgrad. Der Nachteil des optischen Systems ist, daß der Laserstrahl aufgespalten und rekombiniert werden muß, was im Falle hoher Genauigkeitsanforderungen zu großen Schwierigkeiten führen kann.

2.1.2.2. Die Methode von PROFFITT und PORTO

PROFFITT und PORTO (28) benutzen eine Pockelszelle als elektro-optischen Modulator, um die Polarisations-ebene des Laserstrahls zwischen den beiden benötigten Richtungen (x- und y-polarisiert) hin und her zu schalten. Hier wird die Rotation der Polarisations-ebene erreicht, ohne die Richtung des Strahls zu ändern. Die Signale, die von $I_\perp$ und $I_\parallel$ her-rühren, werden in einen Computer gegeben, der so programmiert ist, daß er die beiden Spektren trennt, den Quotienten aus ihnen bildet und den Depolarisationsgrad ausschreibt.

2.1.2.3. Die Methode der vorliegenden Arbeit

Da diese beiden Methoden als zu aufwendig erschienen, wurde auf Anregung von W. KIEFER in Anlehnung an die von ihm entwickelte Methode der rotierenden Zelle (rotating cell) (29,41) eine Apparatur zur direkten Messung und Registrierung des Depolarisationsgrades von Flüssigkeiten aufgebaut.

Hierbei befindet sich eine mit etwa 40 Hz rotierende Scheibe im Erregerlichtstrahl, die den Strahl in rascher Folge abwechselnd durch eine kreisförmige Aussparung oder einen Polarisationsrotator mit denselben Abmessungen fallen läßt. Der Photomultiplier am Ausgangsspalt des Monochromators zeigt nun Signale, die alternierend vom polarisierten und vom depolarisierten Anteil des Ramanstreulichtes herrühren. Diese beiden Signale können nun elektronisch durcheinander dividiert werden, was zu einer direkten Messung des Depolarisationsgrades führt. Vorteilhaft im Vergleich zur konventionellen Methode ist die genaue zeitliche und damit wellenzahlbezogene Synchronisation der beiden Teilspektren, die sonst nur unvollkommen erreicht werden kann. Weiterhin lassen sich schwache depolarisierte Komponenten in polarisierten Ramanlinien genau feststellen, die bisher nicht oder nur sehr ungenau nachgewiesen werden konnten.

2.2. Funktionsweise der Meßanordnung

Abb. 2.1 zeigt den mechanischen und optischen Teil der Apparatur in einer perspektivischen Darstellung. Der Erregerlichtstrahl LS wird von der Linse L 1 in die Probenküvette K fokussiert und durchtritt dabei die vom Motor M angetriebene Scheibe S, die den Rotator R und die Quarzglasplatte Q enthält. Die Scheibe S weist außerdem noch zwei kleine Bohrungen B 1 und B 2 ($\varnothing = 1,5$ mm) auf, die sich in der Nähe der Peripherie der Scheibe auf verschiedenen Radien befinden. Sie dienen zum Ansteuern der Koppelemente KE 1 und KE 2, die aus je einer Lumineszenzdiode und einem Phototransistor

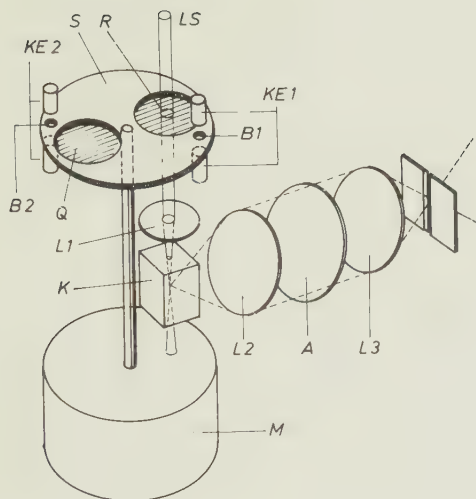


Abb. 2.1

Schematische Darstellung der optischen Anordnung, die für diese Arbeit verwendet wurde.

- LS - Laserstrahl,
- L 1 - Fokussierungslinse,
- K - Probenküvette,
- S - Trägerscheibe,
- B 1, 2 - Bohrungen,
- R - Rotator,
- Q - Quarzglasplatte,
- KE 1, 2 - elektronische Koppellemente,
- L 2 - Sammelobjektiv,
- A - Analysator,
- L 3 - Anpassungslinse

bestehen. Die Bohrungen und die Koppellemente sind so angeordnet, daß eine Bohrung sein zugeordnetes Koppellement dann erreicht, wenn sich der Rotator R bzw. die Quarzglasplatte Q kurz vor dem Laserstrahl LS befinden. Die von den Koppellementen erzeugten elektrischen Impulse dienen zum Umschalten der im Folgenden beschriebenen Divisionselektronik.

Das von der Probe kommende Streulicht wird von einem Objektiv L 2 (Öffnungsverhältnis $f/1,4$) gesammelt und gelangt über den Analysator A und die Linse L 3 zum Eintrittsspalt des Monochromators. Die Linse L 3 dient hierbei zur optimalen Ausleuchtung des Monochromators.

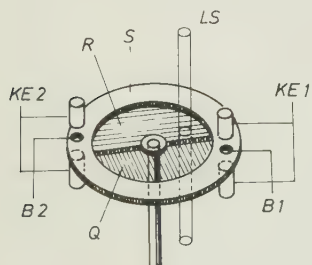


Abb. 2.2

Schematische Darstellung der idealen optischen Anordnung

- LS - Laserstrahl,
- S - Trägerscheibe,
- R - Rotator,
- Q - Quarzglasplatte,
- B 1, 2 - Bohrungen,
- KE 1, 2 - Koppellemente

Abb. 2.2 zeigt eine bessere, noch zu realisierende Ausführung der Scheibe S. Hier haben der Rotator R und die Quarzglasplatte Q eine halbkreisförmige Gestalt. Bei dieser Anordnung tritt keine Abschwächung des Laserstrahls ein, während bei der in Abb. 2.1 gezeigten und auch in den Experimenten verwendeten Schreibe ein mittlerer Intensitätsverlust von 33 % eintritt.

Für die Divisionselektronik konnte das in Abschnitt 1.2 der vorliegenden Arbeit beschriebene Photonenzählssystem eigener Bauart, das für den Ausgleich von Erregerlichtschwankungen entwickelt wurde, mit nur geringen Modifikationen übernommen werden. Zur Ansteuerung des Systems konnte die in Abschnitt 3.4.2. der vorliegenden Arbeit beschriebene Steuerelektronik verwendet werden. Zusätzlich wurden für eine simultane Registrierung des Depolarisationsgrades, des polarisierten und depolarisierten Streulichtanteils ein früher entwickeltes und beschriebenes Photonenzählssystem (10,11) und ein kommerzielles Ratemeter (HAMNER Mod. 780 A) benötigt. Abb. 2.3 zeigt das Blockschaltbild des gesamten elektronischen Systems, wobei zur Verdeutlichung der Funktionsweise der einzelnen elektronischen Elemente der Spannungsverlauf an Monitorausgängen schematisch dargestellt wird.

Das von den Lumineszenzdioden LD 1 und LD 2 ausgestrahlte Licht gelangt periodisch auf die Phototransistoren PT 1 und PT 2. Die hier erzeugten elektrischen Impulse werden von den Operationsverstärkern OA 1 und OA 2 so verstärkt, daß sie die Ansprechschwelle der nachfolgenden monostabilen Multivibrators MM 1 und MM 2 deutlich überschreiten. Die Indexziffern 1 und 2 sind hier so zugeordnet, daß unmittelbar nach einem Impuls von MM 1 die vom depolarisierten Anteil des Ramanstreulichtes herrührenden, vom Photomultiplier PM erzeugten, vom Vorverstärker PA verstärkten und vom Diskriminator D normierten elektrischen Impulse vom durch das Flipflop FF geöffneten digitalen Gatter OG 1 hindurchgelassen

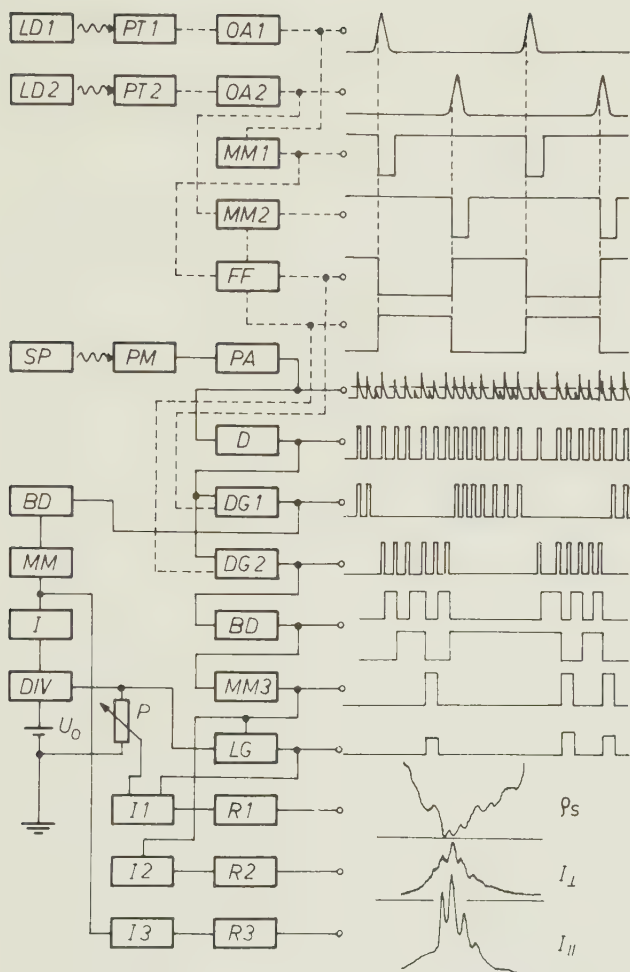


Abb. 2.3 Blockschaltbild des elektronischen Systems zur automatischen Registrierung des Depolarisationsgrades
 LD 1,2 - Lumineszenzdiolen; PT 1,2 - Phototransistoren; OA 1,2 - Operationsverstärker; MM 1,2,3 - monostabile Multivibratoren; D - Diskriminator; FF - bistabiler Multivibrator; DG 1,2 - digitale Gatter; BD - Binärteiler; I - Referenzintegrator; DIV - Analogdividierer; LG - lineares Tor; I 1,2,3 - Integratoren; SP - Spektrometer; R 1,2,3 - Schreiber.

werden, während das zweite digitale Gatter DG 2 geschlossen bleibt. In der zweiten Hälfte der Periode wird DG 1 geschlossen, und am Ausgang von DG 2 erscheint eine vom polarisierten Anteil des Ramanstreulichtes herrührende Impulszählrate. Durch die Ansteuerung des Flipflops FF am Clockeingang C im einen und am Reseteingang RS im anderen Falle ist gewährleistet, daß diese Zuordnung durch einen zufälligen elektrischen Störimpuls nicht geändert werden kann.

Über den Binärteiler BD und den monostabilen Multivibrator MM 3 wird nun der Zähler des zu bildenden Quotienten erzeugt (s. Abschnitt 1.2.1.), während der Nenner durch das konventionelle Photonenzählsystem, bestehend aus BD, MM und I 3, den Referenzintegrator I und den Dividierbaustein DIV gebildet wird. Der Quotient entsteht im linearen Gatter LG und gelangt über den glättenden Integrator I 1 auf einen Schreiber, der nun direkt den Depolarisationsgrad der zu untersuchenden Probe darstellt. Über das am MM 3 angeschlossene Ratemeter I 2 (HAMNER Mod. 780 A) und den dort angeschlossenen Schreiber erfolgt eine simultane Registrierung des Zählers (polarisierter Anteil des Ramanstreulichtes), während ein am I 3 angeschlossener Schreiber den depolarisierten Anteil registriert.

Im Gegensatz zu der in Abschnitt 1.3.2. beschriebenen Applikation stehen hier für die Erzeugung der Nennerspannung nur sehr geringe Lichtintensitäten zur Verfügung, so daß für ihre Glättung höhere Zeitkonstanten als früher verwendet werden müssen. Die Bestimmung der höchstzulässigen Zeitkonstante der Nennerspannung bei einer vorgegebenen Genauigkeit des Quotienten in Abhängigkeit von Signalzählrate und Registrierbedingungen bedarf einer besonderen Untersuchung.

2.3. Optimale Registrierung von Ramanspektren und kritische Würdigung des SCHUBERT-Faktors

2.3.1. Der SCHUBERT-Faktor

Bei der seit der Veröffentlichung einer Arbeit von SCHUBERT (30) herkömmlichen Art der Registrierung von Raman-

spektren soll durch geeignete Wahl der Registrierbedingungen ein optimales Signal-Rauschverhältnis bei minimalen Fehlern erreicht werden. SCHUBERT gibt hierfür die Beziehung:

$$\frac{g \cdot z}{b} = 0,25 \quad (2.2)$$

an, wobei g die Vorschubgeschwindigkeit des Monochromators, z die Zeitkonstante der gesamten Registrieranordnung (Elektronik, Schreiber) und b die Spaltbreite des Monochromators bedeuten. Die quantitative experimentelle Überprüfung dieser theoretisch ermittelten Beziehung stand jedoch aus, so daß sie hier nachgeholt werden soll.

Während SCHUBERT angibt, daß die Gleichung (2.2) unabhängig von gewissen Voraussetzungen an die Linienprofile des zu registrierenden Spektrums minimale Verzerrungs- und Rauschfehler gewährleistet, wird hier gezeigt werden, daß die Gleichung (2.2) nur unter gewissen Prämissen Gültigkeit hat. Aufgrund dieses Ergebnisses ergeben sich Schlußfolgerungen für eine optimale Systemfunktion der Registrierelektronik.

2.3.2. Apparatefunktion des Monochromators und spezielle Linienprofile

Die hier behandelte Meßanordnung zur Registrierung von Ramanspektren ist wie folgt charakterisiert: Das Ramanstreu-licht, dessen wahre spektrale Verteilung $S(\lambda)$ ist, gelangt durch einen Eintrittsspalt der endlichen spektralen Breite b_0 in den Monochromator, auf dessen Austrittsspaltenebene sich eine spektrale Verteilung bildet, die durch die Faltung des wahren Spektrums mit der Spaltfunktion entsteht:

$$S_1(\lambda) = \int_0^{+\infty} S(\lambda' - \lambda) \cdot A(\lambda') \cdot d\lambda' \quad , \quad (2.3)$$

wobei $A(\lambda')$ die Spaltfunktion ist. Der Index 1 soll andeuten, daß es sich bereits hier in der Ebene des Austrittsspaltens um

eine verzerrte spektrale Verteilung handelt. Es wird vorausgesetzt, daß der Spalt die Eigenschaft eines Integrators hat, d.h. es ist

$$A(\lambda') = \begin{cases} \frac{1}{b_0} & \text{für } -\frac{b_0}{2} \leq (\lambda') \leq +\frac{b_0}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.4)$$

Bei der photoelektrischen Registrierung wird das Spektrum $S_1(\lambda)$ mit der Geschwindigkeit g am Austrittsspalt vorbeigeführt, der dieselbe Breite b_0 wie der Eintrittsspalt haben soll. Zur Zeit t befinde sich die Mitte des Spaltes auf der λ -Skala beim Wert $\lambda = g \cdot t$. Die Intensität des durchfallenden Lichtes als Funktion der Wellenlängeneinstellung des Monochromators ergibt sich mit Gleichung (2.3) und Gleichung (2.4) zu:

$$S_2(\lambda) = \frac{1}{b_0} \int_{-\frac{b_0}{2}}^{+\frac{b_0}{2}} S_1(\lambda' - \lambda) \cdot d\lambda' \quad (2.5)$$

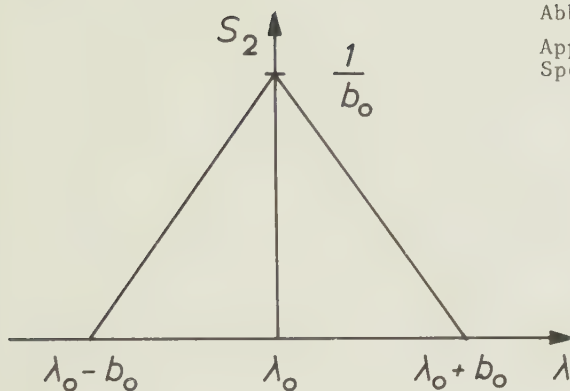
Die Gleichung (2.5) ist in zwei Fällen besonders leicht zu lösen.

1. $b_0 \gg h$, wobei h die Halbwertsbreite der zu untersuchenden Ramanlinien ist. In diesem Fall entspricht die während des Registrierens einer Ramanlinie der Wellenlänge λ_0 und der Intensität 1 durch den Austrittsspalt fallende Intensität der Apparatfunktion des Monochromators. Sie ist in Abb. 2.4 dargestellt. Dieser Fall ist vor allem für Raman-spektroskopische Untersuchungen an Gasen relevant.

2. $b_0 \ll h$. In diesem Fall entspricht die während des Registrierens einer Ramanlinie durch den Austrittsspalt fallende Intensität dem wahren Linienprofil dieser Linie.

Abb. 2.4

Apparatefunktion des
Spektrometers



Das Linienprofil von Ramanlinien bei Untersuchungen von Flüssigkeiten und Festkörpern wird als eine VOIGT-Funktion angegeben (31,60-64), die recht gut durch eine Gaußfunktion angenähert werden kann:

$$G(\lambda) = e^{-\frac{4(\lambda-\lambda_0)^2 \ln 2}{\pi^2}} = 2^{-\frac{4(\lambda-\lambda_0)^2}{\pi^2}} \quad (2.6)$$

Die Höhe der Linie ist auf $H_0 = 1$ normiert, die Halbwertsbreite der Linie ist $h_0 = \pi$. Eine weitere Vereinfachung für die Rechnung bedeutet die Annäherung durch eine trigonometrische Stoßfunktion:

$$T(\lambda) = \frac{1 + \cos(\lambda - \lambda_0)}{2} \quad \text{für } -\pi < (\lambda - \lambda_0) < +\pi \quad (2.7)$$

$$T(\lambda) = 0 \quad \text{sonst}$$

Abb. 2.5 zeigt einen Vergleich der Gaußfunktion mit der trigonometrischen Funktion. Wie man sieht, stimmen sie in dem Bereich zwischen halber Höhe und Maximum sehr gut überein. Nur dieser Bereich ist für die Suche nach einer optimalen Systemfunktion der Registrierelektronik wichtig, da er die

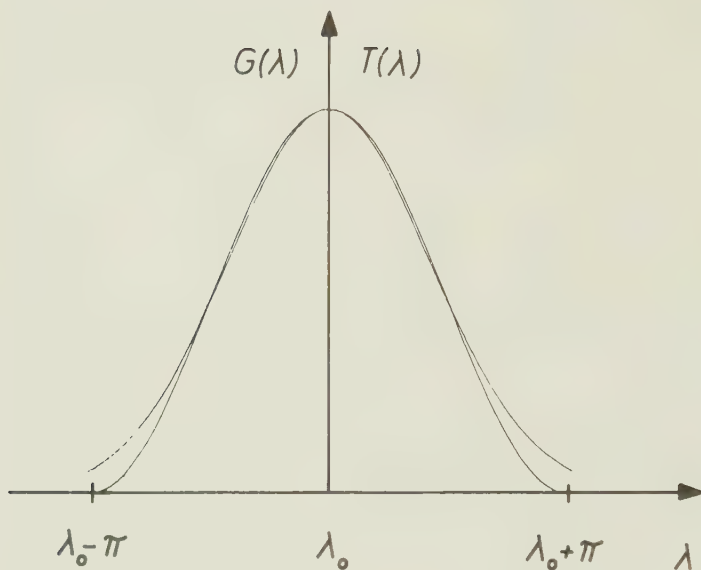


Abb. 2.5 Spezielle Linienprofile (s. Text)

höheren Frequenzanteile enthält. Deshalb wird in der Folge die trigonometrische Stoßfunktion bei Rechnungen als Näherung für das Linienprofil einer Ramanlinie verwendet.

Aus Gleichung (2.3) und Gleichung (2.7) ergibt sich für die spektrale Verteilung einer Ramanlinie mit dem Maximum bei λ_0 in der Ebene des Austrittsspalt:

$$S_1(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{\cos(\lambda - \lambda_0) \sin \frac{b_0}{2}}{b_0} & \text{für } -\pi + \frac{b_0}{2} < (\lambda - \lambda_0) < \pi - \frac{b_0}{2} \quad (2.8a) \\ \frac{\frac{b_0}{2} - (\lambda - \lambda_0) + \sin\left(\frac{b_0}{2} - (\lambda - \lambda_0)\right) + \pi}{2b_0} & \text{für } \pi - \frac{b_0}{2} < (\lambda - \lambda_0) < \pi + \frac{b_0}{2} \quad (2.8b) \\ \frac{\frac{b_0}{2} + (\lambda - \lambda_0) + \sin\left(\frac{b_0}{2} + (\lambda - \lambda_0)\right) + \pi}{2b_0} & \text{für } -\pi - \frac{b_0}{2} < (\lambda - \lambda_0) < -\pi + \frac{b_0}{2} \quad (2.8c) \end{cases}$$

wobei zu bemerken ist, daß die Teile (b) und (c) der Gleichung (2.8) für Frequenzbetrachtungen nur insofern von Belang sind, als sie keine höheren Frequenzanteile als Teil (a) enthalten. Überdies gelten (b) und (c) nur für die trigonometrische Stoßfunktion, die gerade in den Flanken eine nur sehr grobe Näherung an das wirkliche Profil einer Ramanlinie sein kann.

Aus Gleichung (2.5) und Gleichung (2.8), Teil (a), ergibt sich die aus dem Austrittsspalt der Breite b_0 eines Monochromators mit der Wellenlängeneinstellung λ fallende Intensität, die von einer Ramanlinie herrührt, deren Maximum sich bei der Wellenlänge λ_0 befindet, zu

$$S_2(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{2 \sin^2 \frac{b_0}{2}}{b_0^2} \cdot \cos(\lambda - \lambda_0) & \text{für } -\pi + b_0 < (\lambda - \lambda_0) < \pi - b_0 \\ \frac{1}{b_0} \int_{-\frac{b_0}{2}}^{+\frac{b_0}{2}} S_1(\lambda' - \lambda) d\lambda' & \text{sonst,} \end{cases} \quad (2.9)$$

wobei das Integral von Gleichung (2.5) nur für den hier angegebenen Teil des Linienprofils gelöst wurde. Man sieht sofort, daß bei sehr kleinen Spalten das Linienprofil von Gleichung (2.7) beliebig genau reproduziert wird.

2.3.3. Verzerrung der Linienprofile durch die Apparatefunktion

Bei endlich geöffneten Spalten ergibt sich eine Verzerrung des wahren Linienprofils. Aus dem oberen Teil der Gleichung (2.9) kann die beobachtete Linienhöhe

$$H_2 = \frac{1}{2} + \frac{2 \cdot \sin^2 \frac{b_0}{2}}{b_0^2} \quad (2.10)$$

in Abhängigkeit von der Spaltbreite b_0 errechnet werden. Da die natürliche Halbwertsbreite der hier betrachteten Linie $h_0 = \pi$ war, kann verallgemeinernd die beobachtete Linienhöhe H_2 als Funktion der relativen Spaltbreite b_0/h_0 angegeben werden. Aus Gleichung (2.10) ergibt sich dann:

$$H_2 = \frac{1}{2} + \frac{h_o^2 \cdot \sin^2 \frac{\pi \cdot b_o}{2 \cdot h_o}}{\pi^2 \cdot b_o^2} \quad (2.11)$$

Für die halbe beobachtete Linienhöhe gilt

$$\frac{H_2}{2} = \frac{1}{2} + \frac{2 \cdot \sin^2 \frac{b_o}{2}}{b_o^2} \cdot \cos \frac{h_2}{2} \quad (2.12)$$

wobei h_2 die beobachtete Halbwertsbreite ist. Aus den Gleichungen (2.10) und (2.12) ergibt sich für die Halbwertsbreite

$$h_2 = 2 \cdot \arccos \left(\frac{H_2 - 1}{2H_2 - 1} \right) \quad (2.13)$$

und für die relative beobachtbare Halbwertsbreite

$$\frac{h_2}{h_o} = \frac{2 \cdot \arccos \left(\frac{H_2 - 1}{2H_2 - 1} \right)}{\pi} \quad (2.14)$$

Hierbei ist zu beachten, daß diese Gleichung nur bis zu relativen Spaltbreiten $b_o/h_o = 2/3$ exakt ist. Bei größeren Spaltbreiten kann sie nur eine Näherung sein.

Abb. 2.6 zeigt die nach den Gleichungen (2.11) und (2.14) berechnete Abhängigkeit der beobachteten Linienhöhe H_2 und der beobachteten relativen Halbwertsbreite h_2/h_o von der relativen Spaltbreite b_o/h_o im Bereich von 0,1 bis 1,0.

Es zeigt sich, daß sich bei Spaltbreiten in der Größenordnung der Linienhalbwertsbreite die beobachtete Ramanlinie sehr stark verzerrt. Bei einer Spaltbreite z.B., die der Linienhalbwertsbreite entspricht, verändert sich die beob-

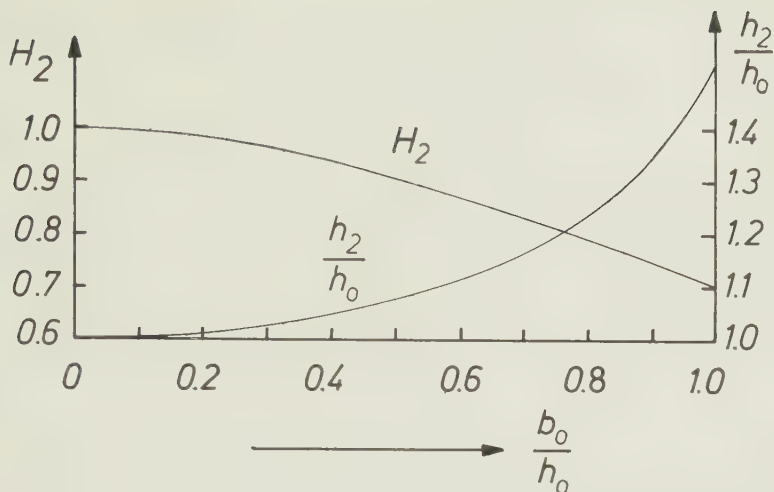


Abb. 2.6 Abhängigkeit der beobachteten Linienhöhe und der relativen Linienhalbwidthsbreite von der relativen Spaltbreite

achtete Halbwertsbreite gegenüber der wirklichen um + 52 %, während die beobachtete maximale Linienintensität auf 70,3 % der wirklichen abnimmt.

Um eine Ramanlinie möglichst genau beobachten zu können, sollte die Spaltbreite b_0 höchstens ein Viertel der Linienhalbwidthsbreite h_0 betragen. In diesem Fall liegt der Fehler der Halbwertsbreite bei + 1,7 %, der der Spitzenintensität bei - 2,5 %; dies sind Werte, die größenordnungsmäßig im Vergleich zu anderen möglichen Fehlerquellen (wie z.B. Erregerlichtquellenschwankungen, statistisches Rauschen des Signals, Linearitätsfehler in der Registrierelektronik) tolerierbar sind.

2.3.4. Das Frequenzspektrum von Ramanlinien und das Frequenzverhalten einiger Tiefpässe

Aus Gl. (2.9) ist zu ersehen, daß die für Übertragungsfrequenzbetrachtungen wichtige Cosinusabhängigkeit des Linienprofils von der Wellenlänge bei Spaltbreiten $b_0 \leq h_0$ unabhängig von der Spaltbreite bleibt. Für die Glättung des elektronischen Signals muß nun ein Tiefpaß gefunden werden, der die höchste, im Frequenzspektrum einer Ramanlinie enthaltene Frequenz gerade noch durchläßt, während höhere Frequenzen abgeblockt werden können, da sie nicht mehr zum Signal sondern nur noch zum Rauschen einen Beitrag liefern.

Wird eine Ramanlinie, die das Profil von Gleichung (2.7) besitzen soll, bei schmalem Spalt mit der Geschwindigkeit g abgetastet, dann vergeht für die Registrierung der gesamten Linie die Zeit

$$T = \frac{2 \cdot h_0}{g} \quad . \quad (2.15)$$

Für die Frequenz ergibt sich dann

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{\pi \cdot g}{h_0} \quad . \quad (2.16)$$

Diese Frequenz sollte von dem Tiefpaßfilter der Registrier elektronik durchgelassen werden. Zu beachten ist, daß die Signalfrequenz bei Spalten $b_0 \leq h_0$ nur von der Linienhalbwertsbreite und nicht von der Spaltbreite abhängt.

Für die Erstellung von Registrierbedingungen soll das Frequenzverhalten einiger Tiefpässe betrachtet werden.

2.3.4.1. Der Integrator

Betrachtet sei ein Integrator, der während einer Integrationszeit τ Signalimpulse zählt. Seine Systemfunktion ist

$$A(t) = \begin{cases} \frac{1}{\tau} & \text{für } 0 < t < \tau \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad . \quad (2.17)$$

Sein komplexes Frequenzverhalten $H(\omega)$ ergibt sich aus

$$H(\omega)_A = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2.18)$$

wodurch man den Betrag der Verstärkung in Abhängigkeit von der Frequenz

$$V(\omega)_A = |\sqrt{H(\omega)_A \cdot H^*(\omega)_A}| = \frac{2}{\omega \tau} \cdot \sin \frac{\omega \cdot \tau}{2} \quad (2.19)$$

erhält.

2.3.4.2. Das RC-Glied

Als zweiter Tiefpaß sei ein einfaches RC-Glied betrachtet. Sein komplexes Frequenzverhalten ergibt sich sofort zu

$$H(\omega)_B = \frac{1}{i\omega RC + 1} \quad (2.20)$$

Die reziproke Zeitkonstante wird als Grenzfrequenz $\omega_g = \frac{1}{RC}$ definiert. Mit dem Frequenzverhältnis $\Omega = \frac{\omega}{\omega_g}$ findet man für den Betrag der Verstärkung des RC-Gliedes:

$$V(\Omega)_B = |\sqrt{H(\omega)_B \cdot H^*(\omega)_B}| = \frac{1}{|\sqrt{1 + \Omega^2}|} \quad (2.21)$$

2.3.4.3. Der Butterworthtiefpaß 4. Ordnung

Tiefpaßfilter vom Typ Butterworth sind so definiert, daß sie bis zur Grenzfrequenz ω_g eine Verstärkung möglichst nahe 1 haben, während sie bei darüber liegenden Frequenzen einen möglichst steilen Abfall der Verstärkung gegen Null haben. Diese Forderung wird erfüllt, wenn die Verstärkung von einer möglichst hohen Potenz von Ω umgekehrt proportional abhängt. So ergibt sich die Verstärkung eines Butterworth-Tiefpasses 4. Ordnung in Abhängigkeit von der Frequenz zu

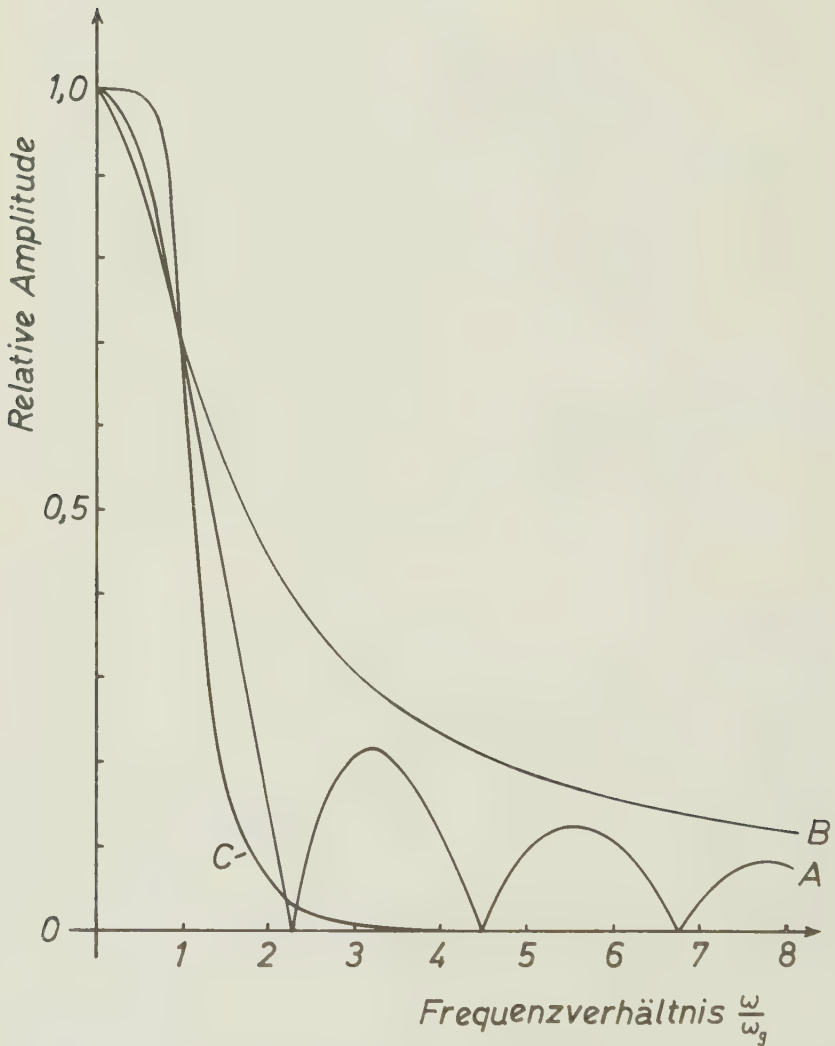


Abb. 2.7 Frequenzverhalten von drei Tiefpaßfiltern mit derselben Grenzfrequenz.
A - Integrator, B - RC-Glied, C - Butterworth-filter 4. Ordnung

$$V(\Omega)_C = \frac{1}{|\sqrt{1 + \Omega^8}|} \quad . \quad (2.22)$$

Abb. 2.7 zeigt die Verstärkungen der drei Tiefpässe V_A , V_B und V_C als Funktion der Frequenz, wobei die Integrationszeit $\tau \approx \frac{2,8}{\omega_g}$ so gewählt wurde, daß die Grenzfrequenzen der drei Tiefpaßfilter (-3 dB-Punkt) übereinstimmen.

2.3.5. Der 4π -Faktor

Ähnlich wie in der Arbeit von SCHUBERT (30) sollen hier für die Festlegung der optimalen Registrierbedingungen nur das RC-Glied und der Integrator betrachtet werden.

Bei einem Frequenzverhältnis $\Omega = 0,25$ findet man unter Verwendung der Gleichung (2.21) für die Verstärkung des RC-Gliedes $V_B(0,25) = 0,97$. Bei der Registrierung einer Ramanlinie, deren höchste Frequenzanteile ein Viertel der Grenzfrequenz der Tiefpässe betragen, ergibt sich hiermit eine zwar nicht ganz fehlerfreie aber doch zufriedenstellende Wiedergabe der beobachteten Linie.

Aus Gleichung (2.16) ergibt sich als Registrierbedingung bei Glättung des Signals mit einem RC-Glied:

$$\frac{\omega}{\omega_g} = 0,25 = \frac{\pi \cdot g}{h_0 \cdot \omega_g} \quad . \quad (2.23)$$

Durch Umformung und Verwendung von $\omega_g = 1/RC$ findet man den 4π -Faktor:

$$\frac{h_0}{g \cdot RC} = 4\pi \quad . \quad (2.24)$$

Bei Verwendung eines Integrators als Tiefpaß und bei denselben Bedingungen wie oben ($V_A = 0,97$) errechnet man die Registrierbedingung:

$$\frac{h_o}{g \cdot \tau} = 4 \quad . \quad (2.25)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (2.24) und (2.2) zeigt, daß SCHUBERTs Bedingung nur dann zu einem befriedigendem Ergebnis führt, wenn die Spaltbreite $b_o \leq \frac{h_o}{\pi}$ ist.

Bisher wurden nur Spaltbreiten $b_o \leq h_o$ für die Bestimmung der optimalen Registrierbedingungen benützt, da sie der Rechnung leicht zugänglich waren. Bei der experimentellen Überprüfung von Gleichung (2.24), die eine eindeutige Übereinstimmung mit der Rechnung ergab, wurden auch sehr schmale (Spektral-)Linien registriert. Hierbei wurden Intensität und beobachtbare Halbwertsbreite der Linie unter Registrierbedingungen festgestellt, bei denen die durch SCHUBERTs Bedingung zugelassene Abtastgeschwindigkeit um einen Faktor 20 unterschritten wurde. Danach wurden die Messungen mit den Bedingungen von Gleichung (2.24) wiederholt, wobei jedoch die Halbwertsbreite h_o durch die Spaltbreite b_o ersetzt wurde, die im vorliegenden Fall der beobachtbaren Halbwertsbreite entspricht. Hierbei zeigte sich, daß die Ergebnisse des vorhergehenden Experimentes innerhalb der Meßgenauigkeit reproduziert werden.

Bei erneuter Messung, diesmal mit SCHUBERTs Bedingung, ergab sich eine Verminderung der Spitzenintensität der Linie um über 10 %; die Vergrößerung der beobachtbaren Halbwertsbreite lag in derselben Größenordnung.

Durch die angestellten Untersuchungen zeigte sich, daß keine allgemein gültige Formel für optimale Registrierbedingungen angegeben werden kann, in der die Halbwertsbreite der zu registrierenden Linie nicht enthalten ist. Die Registrierbedingungen sind somit nicht unabhängig vom aufgenommenen Spektrum, was in eindeutigem Widerspruch zu SCHUBERTs Annahme steht. Es stellte sich vielmehr heraus, daß bei der Registrierung von Ramanspektren, bei der nicht gewährleistet ist, daß die Halbwertsbreite der schmalsten Ramanlinie um einen Faktor π größer als die Spaltbreite b_o ist, der 4π -Faktor (Registrierbedingung von Gleichung (2.24)) eingehalten werden sollte. In der Praxis wird das bedeuten, daß für die

Registrierung unbekannter Ramanspektren, bei der die Elektronik keine oder eine nur sehr kleine Verzerrung der beobachtbaren Linienprofile hervorrufen soll, der SCHUBERT-Faktor um wenigstens einen Faktor π unterschritten werden muß.

2.3.6. Die Registrierbedingung für die Nennerspannung bei der direkten Aufnahme des Depolarisationsgrades

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde die Phasenverschiebung zwischen dem Signal am Austrittsspalt des Monochromators und dem registrierten Spektrum nicht beachtet. Sie spielt jedoch bei dem hier angewandten Divisionsverfahren eine große Rolle.

Während die Zählerimpulszahlrate sich praktisch synchron mit dem Signal am Ausgangsspalt des Monochromators ändert, erfährt die Nennerspannung durch die Integration neben der Glättung eine Phasenverschiebung ϕ , die im Falle des RC-Gliedes

$$\phi = \arctan RC \cdot \omega \quad (2.26)$$

ist. Mit einer nach Gleichung (2.24) bestimmten Zeitkonstanten ergäbe sich eine Phasenverschiebung von $\phi \approx \frac{\pi}{12}$, was bei der Division zweier um diesen Betrag gegeneinander verschobener Linien mit dem Linienprofil von Gleichung (2.7) an der Stelle der größten Steigung den Quotienten um mehr als 20 % verfälschen würde.

Aus diesem Grunde wurde bei der direkten Registrierung des Depolarisationsgrades von Ramanlinien die Zeitkonstante der Nennerspannung so gewählt, daß sie um einen Faktor 16 unter der nach Gleichung (2.24) zulässigen lag. Somit war gewährleistet, daß der durch die Phasenverschiebung hervorgerufene maximale Fehler des Depolarisationsgrades 1,5 % nicht überschritt.

2.4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion der Spektren

2.4.1. Eichung der Meßapparatur

Bevor die Ramanspektren ($I_{\perp}$ und $I_{\parallel}$) und das Spektrum des Depolarisationsgrades aufgenommen wurden, wurde das einwandfreie Funktionieren der Divisionselektronik für einen großen dynamischen Bereich überprüft. Hierbei wurden schnelle Impulse von einem Impulsgenerator Mod. 137 der Fa. E & H RESEARCH auf den Eingang des Diskriminators gegeben, wobei die Umschaltung der Impulszählrate auf die beiden Kanäle der Registrierelektronik durch die Steuerelektronik des rotierenden Polarisationsrotators gewährleistet wurde. Dann wurde die Impulsfrequenz verändert und die Konstanz des Quotienten überprüft und gegebenenfalls nachjustiert. Der maximale Fehler des Quotienten betrug weniger als 0,5 % bei einer Änderung der Frequenz um das Dreißigfache.

Anschließend wurden mit den Schreiberanpassungen die drei Ausgangssignale ($I_{\perp}$, $I_{\parallel}$ und ρ_s) so eingestellt, daß sich bei isolierten Ramanlinien, von denen bekannt ist, daß sie vollkommen depolarisiert sind, ein Depolarisationsgrad von genau 0,75 ergab.

2.4.2. Tetrachlorkohlenstoff

Abb. 2.8 zeigt die Ramanspektren (oben $I_{\perp}$ und in der Mitte $I_{\parallel}$) und den Depolarisationsgrad von Tetrachlorkohlenstoff als Funktion der Ramanverschiebung. Um die Kombinationschwingungen und die Obertöne sichtbar zu machen, wurden die Gebiete zwischen den Fundamentalschwingungen und jenseits von 800 cm^{-1} mit größerer Verstärkung aufgenommen. Bei starkem Nennersignal ($I_{\parallel}$) hat der Depolarisationsgrad ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis, während das Rauschen bei abnehmendem Ramansignal sehr stark zunimmt, wie man z.B. beim CCl_4 -Spektrum in der Gegend von 1300 cm^{-1} sehr deutlich sieht. Darum kann man die Lage der Ramanlinien auch im ρ_s -Spektrum erkennen, weil hier das Rauschen sichtlich geringer als an anderen Stellen des Spektrums ist.

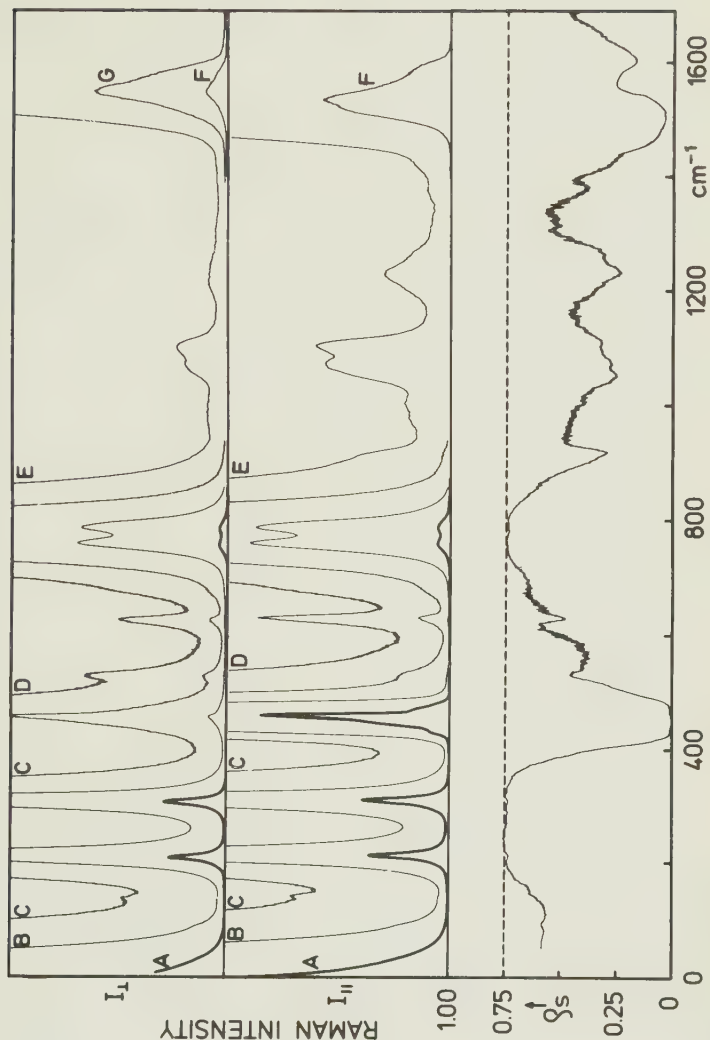


Abb. 2.8 Ramanspektrum von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff
 oberes Feld: depolarisiertes Spektrum $I_{\perp}$
 mittleres Feld: polarisiertes Spektrum $I_{\parallel}$
 unteres Feld: Depolarisationsgradspektrum
 Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,4 W;
 Spaltbreiten $s = 3 \text{ cm}$ (Spektrum E: $s = 10 \text{ cm}$)
 Empfindlichkeit Imp/s (Range cps)
 A: 131 072 cps; B: 8 192 cps; C: 512 cps;
 D: 64 cps; E: 256 cps; F: 2 048 cps;
 G: 256 cps.

Der Depolarisationsgrad für die zweifach entartete Schwingung ν_2 bei 218 cm^{-1} wurde auf 0,75 eingestellt, und dann wurde das ganze Spektrum registriert. Wenn durch zu starke Intensitätsänderungen innerhalb des Ramanspektrums der dynamische Bereich des Analogdividierers zu klein wurde, konnte durch gleichzeitiges Verändern der Empfindlichkeit in beiden Kanälen der dynamische Bereich des Gesamtsystems so vergrößert werden, daß die Registrierung ungestört fortgeführt werden konnte.

Wie man sieht, bleibt ρ_s genau 0,75 zwischen ν_2 und der dreifach entarteten Schwingung ν_4 bei 314 cm^{-1} . Dies konnte bei einem von der Fa. JEOL (2) aufgenommenen Spektrum nicht festgestellt werden, wie man in Abb. 2.9 sieht. Hier bleibt $\rho_s = 0$ zwischen den beiden Ramanlinien, was offensichtlich auf ein elektronisches System hinweist, das aus dem Quotienten zweier schwacher Ramansignale Null macht, um ein zu großes Rauschen im Depolarisationsgrad zu vermeiden. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen System konnte ein komplettes Depolarisationsgradspektrum aufgenommen werden, wobei ρ_s sogar von den Kombinationsschwingungen und den Obertönen registriert werden konnte. Beispiele dafür kann man in Abb. 2.8 bei 530 cm^{-1} ($\nu_2 + \nu_4$) und 629 cm^{-1} ($2 \nu_4$) sehen. Der Oberton der totalsymmetrischen Streckschwingung ν_1 bei 918 cm^{-1} kann in einem normalen Ramanspektrum nur sehr schwer festgestellt werden, weil diese schwache Linie von dem relativ starken Flügel des depolarisierten Fermiresonanzdoubletts überlagert wird. Bei der Depolarisationsgradregistrierung hingegen erzeugt diese Linie ein sehr deutliches Minimum bei 918 cm^{-1} , weil $2 \nu_1$ stark polarisiert ist.

Dies bedeutet, daß die Depolarisationsgradregistrierung in manchen Fällen eine höhere Auflösung als ein normales Ramanspektrum haben kann, so z.B. dann, wenn wie hier eine schwache polarisierte von einer starken depolarisierten überlappt ist.

Ein anderes Beispiel hierfür sieht man in der Umgebung von 1500 cm^{-1} , wo man den Oberton des Fermiresonanzdoubletts

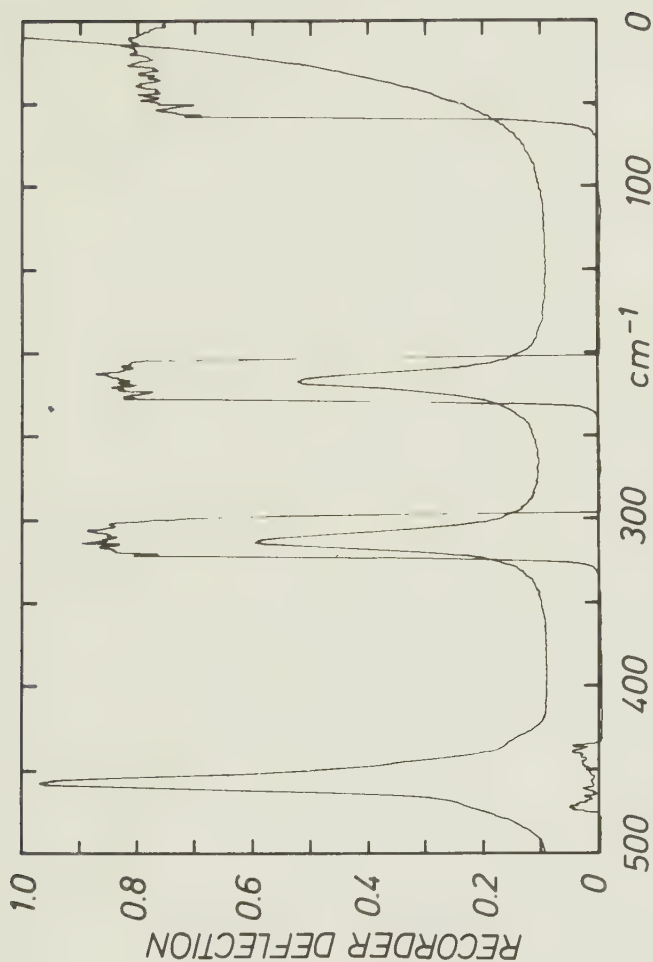


Abb. 2.9 Von der Fa. JEOL aufgenommenes Depolarisationsgradspektrum von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff. Anregungswellenlänge 488,0 nm, Laserleistung 160 mW, Spaltbreite $s = 6,8 \text{ cm}^{-1}$.

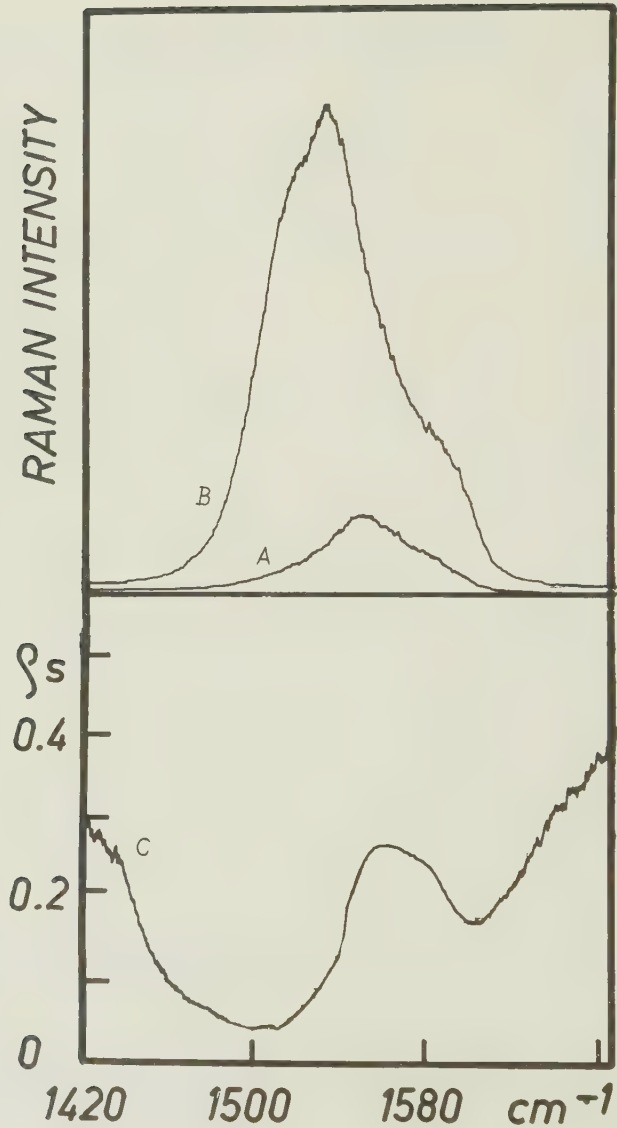


Abb. 2.10 Oberton des Fermiresonanzdubletts von flüssigem CCl_4 .
A: depolarisierter Streulichtanteil $I_{\perp}$
B: polarisierter Streulichtanteil $I_{\parallel}$
C: Depolarisationsgradspektrum
Anregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,4 W;
Spaltbreite $s = 3 \text{ cm}^{-1}$; Empfindlichkeit (Range):
A: 2 048 cps; B: 2 048 cps.

Tabelle 2.1: Wellenzahl, Zuordnung und Depolarisationsgrad der in flüssigem CCl_4 beobachteten Ramanbanden

Ramanverschiebung (beobachtet) (cm^{-1})	Ramanverschiebung (aus Grundschw. errechnet) (cm^{-1})	Zuordnung	Depolarisationsgrad ρ_s
~ 97	96	$\nu_4 - \nu_2$ (F_2)	~ 0.6
146	145	$\nu_1 - \nu_4$ (F_2)	~ 0.65
218		ν_2 (e)	0.75
314		ν_4 (f_2)	0.75
459 ^a		ν_1 (a_1)	- ^a
530	532	$\nu_2 + \nu_4$ (F_2)	~ 0.5
629	628	$2\nu_4$ ($A_1 + E + F_2$)	~ 0.51
676	677	$\nu_1 + \nu_2$ (E)	0.65
762 } 790 }		$\left\{ \begin{array}{l} \nu_3 \text{ (f}_2\text{)} \\ \nu_1 + \nu_4 \text{ (F}_2\text{)} \end{array} \right\}$	0.75
918	918	$2\nu_1$ (A_1)	0.32
1077	1076	$\nu_3 + \nu_4$ ($A_1 + E + F_2$)	0.30
1109	1104	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_4$ ($A_1 + E + F_2$)	0.35
1230	1221	$\nu_1 + \nu_3$ (F_2) ?	0.26
1268	1249	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_4$ (F_2) ?	0.35
1520	1524	$2\nu_3$ ($A_1 + E + F_2$)	0.05
1540	1552	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_3$ ($A_1 + E + F_2$)	bis
1580	1580	$2x \nu_1 + \nu_4$ ($A_1 + E + F_2$)	0.27

^a für den Bereich der ν_1 -Bande s. Tab. 2.2

erwartet. Wie in Abb. 2.10 zu sehen ist, zeigt der Depolarisationsgrad hier deutlich drei Komponenten, wobei eine schwächer polarisierte Linie zwischen zwei stärker polarisierten Linien liegt. Tab. 2.1 zeigt die Wellenzahlen und Depolarisationsgrade von allen beobachteten Ramanlinien in flüssigem Tetrachlorkohlenstoff und ihre Zuordnungen. Einige schwache Linien, die erwartungsgemäß depolarisiert sein sollten, zeigen einen Depolarisationsgrad, der ein wenig unter 0,75 liegt. Dies ist augenscheinlich darauf zurückzuführen, daß diese Linien von stärker polarisierten Flügeln anderer Linien überlappt werden.

PROFFITT und PORTO (28) erwähnen in ihrer Arbeit, daß (wörtliches Zitat): 'attempts to study the 458 cm^{-1} CCl_4 band were inconclusive because the high resolution required and the small depolarization ratio reduced the depolarized spectrum below reasonable confidence levels'. Die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur wurde durch die Aufnahme des Depolarisationsgrades der Isotopenfeinstruktur dieser Linie nachgewiesen. Das Ergebnis wird in Abb. 2.11 gezeigt. Die Verstärkung des depolarisierten Anteils $I_{\perp}$ (Spektrum A) ist um einen Faktor 32 höher als die des polarisierten Anteils $I_{\parallel}$ (Spektrum B). Spektrum C und D zeigen den Depolarisationsgrad, wobei D eine vierfach höhere Verstärkung als C hat. Vier deutliche Minima bestimmen die Lage der ν_1 -Schwingungen, die von den C^{35}Cl_4 -, $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ -, $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$ - und $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ -Molekülen herrühren. Die Spektren C und D wurden unter einem Öffnungswinkel von 30° beobachtet. Um die Polarisationsstiefe zu verbessern, wurde der Öffnungswinkel auf 4° verringert (Spektrum E mit zweifacher Verstärkung gegenüber C). Hierdurch nahm der Depolarisationsgrad ein wenig ab, wie man in Tabelle 2.2 sieht, wo die hier ermittelten Werte mit anderen, auf konventionelle Weise bestimmten (32), verglichen werden. Die hier erzielten ρ_s sind wohl die niedrigsten, die bisher angegeben wurden, was auf eine besondere Güte der Polarisationsstiefe hinweist.

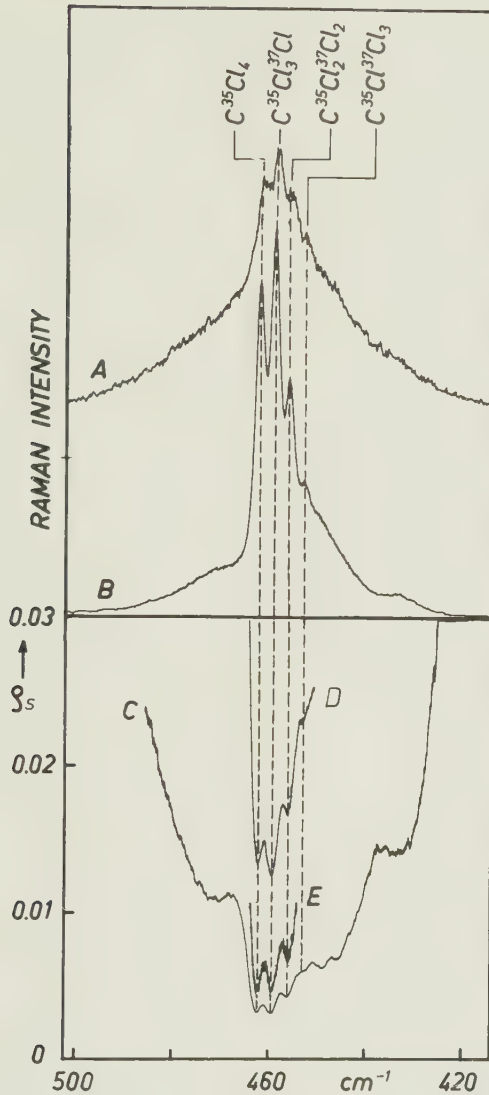


Abb. 2.11 Ramanspektrum der Isotopenfeinstruktur der ν_1 -Bande von flüssigem CCl_4 . Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,0 W; Spaltbreite $s = 1 \text{ cm}^{-1}$. A: 65 586 cps; B: 2 048 cps; C: ρ_s ; D: $4 \cdot \rho_s$; E: $2 \cdot \rho_s$.

Tabelle 2.2: Wellenzahl und Depolarisationsgrad ρ_s der beobachteten Ramanlinien im Bereich der ν_1 -Bande von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff

beobachtete Ramanver- schiebung (cm^{-1})	Zuordnung	Depolarisationsgrad ρ_s (Beobachtungswinkel)		ρ_s von Ref. (32)
		30°	4°	
~ 436	$2\nu_2$ (A_1+E)	0.015	0.015	-
452.8	ν_1 $C^{35}Cl^{37}Cl_3$	0.0058	0.0051	-
456.1	ν_1 $C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	0.0042	0.0033	0.0038
459.3	ν_1 $C^{35}Cl_3^{37}Cl$	0.0032	0.0023	0.0031
462.3	ν_1 $C^{35}Cl_4$	0.0034	0.0023	0.0032
~ 468	$(\nu_1+\nu_4)-\nu_4$ (A_1+E+F_2)	0.011	0.010	-

Neben der Isotopenstruktur wurden in dem ρ_s -Spektrum noch zwei breite Minima bei 436 und 468 cm^{-1} gefunden. Diese Linien entsprechen einem Oberton von ν_2 ($(A_1 + E)$ -Symmetrie) und einer Differenz-Schwingung $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ ($(A_1 + E + F_2)$ -Symmetrie). Sie enthalten entartete Schwingungsanteile und sollten einen höheren Depolarisationsgrad als eine reine A_1 -Schwingung haben.

Aus Symmetrieeerwägungen müßte die ν_1 -Schwingung, die von den C^{35}Cl_4 -Molekülen herrührt, den niedrigsten Depolarisationsgrad haben. Er wurde zu 0,0023 bestimmt, ein Wert, der auch für das $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ -Molekül gefunden wurde (s. Tabelle 2.2). Da sich die ν_1 -Schwingung der C^{35}Cl_4 -Moleküle näher bei einer stärker depolarisierten Differenzschwingung $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ befindet, verschiebt sich ihr Depolarisationsgrad offensichtlich durch Überlagerung mit dem stärker depolarisierten Flügel zu größeren Werten. Dies wird deutlich in den Spektren C und D, wo infolge des größeren Beobachtungswinkels sich für den Depolarisationsgrad ρ_s (ν_1) der C^{35}Cl_4 -Moleküle sogar ein höherer Wert ergibt als für den der $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ -Moleküle.

2.4.3. Schwefelkohlenstoff

PROFFITT und PORTO (28) zeigten als eines ihrer Beispiele den Depolarisationsgrad ρ_s der ν_1 -Bande von CS_2 . Wie man in Abb. 2.12 sieht, sind nur die beiden Hauptlinien bei 650 und 657 cm^{-1} aufgelöst. Mit der hier beschriebenen Apparatur und höherer Auflösung konnten sowohl im normalen Ramanspektrum (s. Abb. 2.13) als auch im Depolarisationsgradspektrum (s. Abb. 2.14) neun Banden beobachtet werden, die den ν_1 -Fundamentalschwingungen und den 'hot bands' der drei Moleküle mit den Schwefelisotopen ^{32}S , ^{33}S und ^{34}S entsprechen. Alle Banden wurden schon früher in gasförmiger Phase von STOICHEFF (33) und die meisten auch in flüssiger Phase von SCHRÖTTER (34) und später von BRANDMÜLLER u.M. (20) beobachtet. Tabelle 2.3 zeigt die Wellenzahlen, die Zuordnung und den Depolarisations-



Abb. 2.12 Ramanspektrum und Depolarisationsgradspektrum der ν_1 -Bande in flüssigem CS_2 nach einer Arbeit von PROFFITT und PORTO (28).

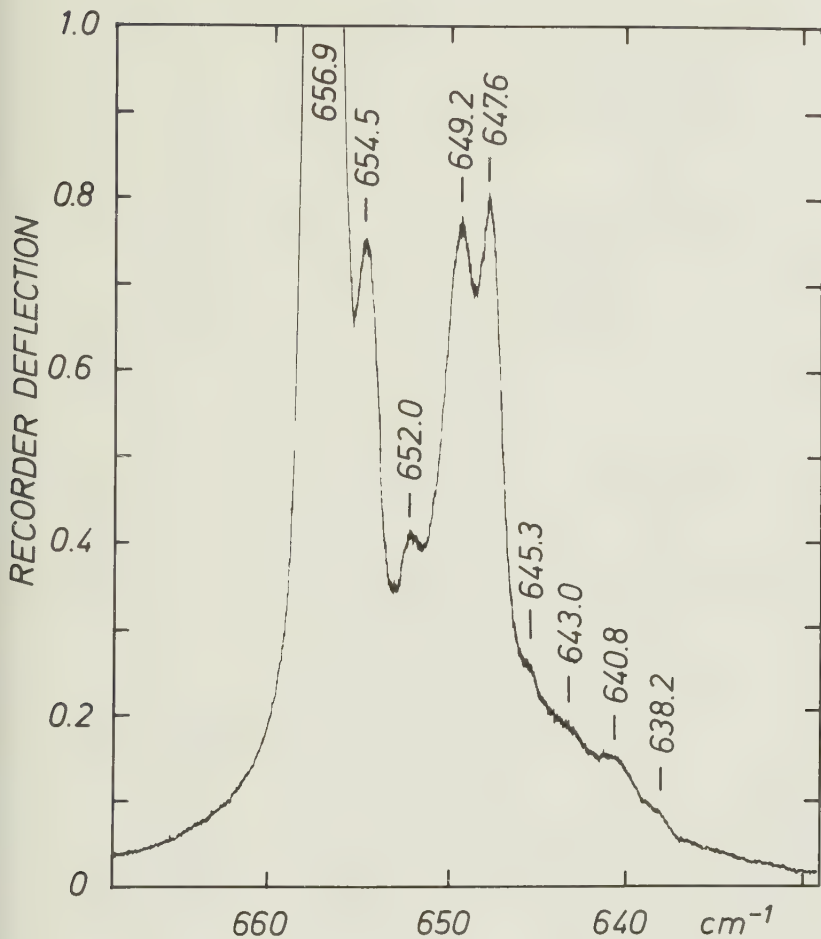


Abb. 2.13 Ramanspektrum ($I_{||}$) der ν_1 -Bande von flüssigem Schwefelkohlenstoff.
 Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,0 W;
 Spaltbreite $s = 1 \text{ cm}^{-1}$; Abtastgeschwindigkeit $v = 1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; Zeitkonstante $RC = 0,5 \text{ s}$; Range = 131 072 cps.

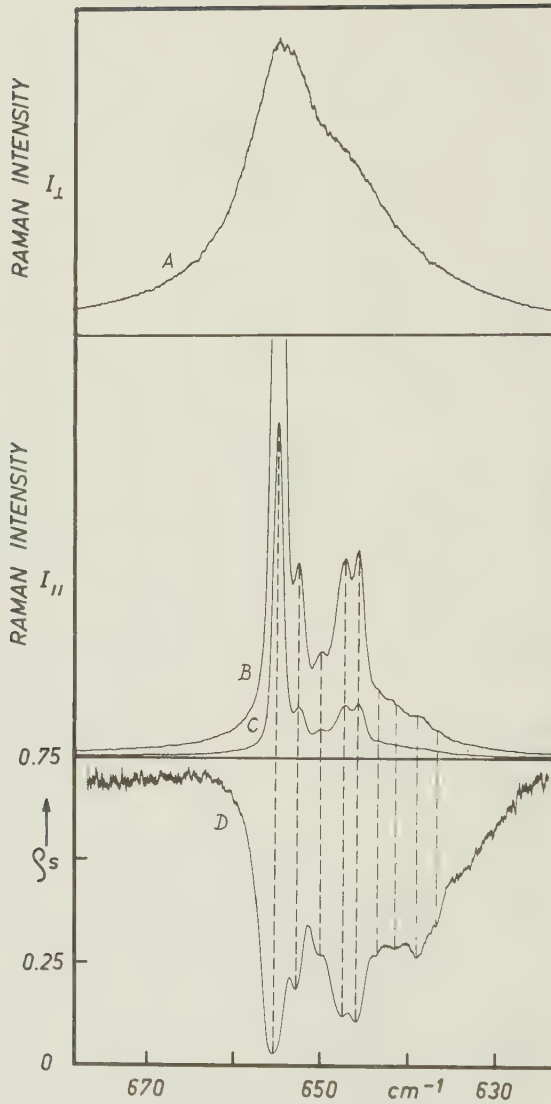


Abb. 2.14 Spektrum der ν_2 -Bande von CS_2 ; Registrierbedingungen wie bei Abb. 2.13.
 Beobachtungswinkel $5,5^\circ$;
 A: $I_{\perp}$, Range 2 048 cps;
 B: $I_{\parallel}$, Range 16 384 cps;
 C: $I_{\parallel}$, Range 65 536 cps;
 D: ρ_s .

Tabelle 2.3: Wellenzahl, Zuordnung und Depolarisationsgrad ρ_s der in flüssigem Schwefelkohlenstoff beobachteten Ramanbanden

beobachtete Ramanverschiebung (cm^{-1})		Zuordnung		Depolarisationsgrad ρ_s (Beobachtungswinkel 5,5°)
SCHEFFER (34) (Flüssigk.)	BRANDM. (20) et al. und GAUFRES (Flüss.) et al. (36) (Dampf)	Isotopen- strukt. v_1, v_2, v_3	oberer Zustand Symmetrie v_1, v_2, v_3	
	~ 395	$C^{32}S_2$	Π_u	Σ_g^+
	637.76	$C^{32}S_2$	13^+1_0	Π_u
	641.29	$C^{32}S^{34}S_2$	11^+1_0	Π
643	643.64	$C^{32}S_2$	12^+2_0	Δ_g
	645.02	$C^{32}S_2$	12^0_0	Σ_g^+
	648.01	$C^{32}S_2$	21^+1_0	Π_u
644.7	647.5	$C^{32}S^{34}S_2$	10^0_0	Σ^+
647.6	649.2	$C^{32}S_2$	11^+1_0	Π_u
	651.4	$C^{32}S^{33}S_2$	10^0_0	Σ^+
653.0	652.99	$C^{32}S_2$	20^0_0	Σ_g^+
	655.49	$C^{32}S_2$	10^0_0	Σ_g^+
655.7	657.98	$C^{32}S_2$	02^0_0	Σ_g^+
		$C^{34}S_2$	02^0_0	Σ_g^+
784.2	770.5	$C^{32}S^{34}S_2$	02^0_0	Σ_g^+
796.5	796.0	$C^{32}S_2$	02^0_0	Σ_g^+
805.7	811.12	$C^{32}S_2$	03^+1_0	Π_u
	818.15	$\{C^{32}S_2\}$	04^0_0	Σ_g^+
814	819.18	$\{C^{32}S_2\}$	04^+2_0	Δ_g
	820.0	$C^{32}S_2$	05^+1_0	Π_u
	~ 1513	$C^{32}S_2$	00^0_1	Σ_g^+

grad der beobachteten Ramanlinien von flüssigem CS_2 , wobei die ermittelten Werte mit den Ergebnissen der anderen Autoren verglichen werden. Die schwachen Banden, deren Wellenzahlen sehr gut mit den von STOICHEFF (33) angegebenen Werten für die gasförmige Phase übereinstimmen, konnten früher noch nicht in der flüssigen Phase beobachtet werden. Angaben darüber fehlen in den entsprechenden Arbeiten (34,20). Die Lage dieser Linien kann man auch im Depolarisationsspektrum als Minimum erkennen.

Alle Banden zwischen 630 und 660 cm^{-1} sind polarisiert. Wie erwartet wurde die höchste Polarisation für die ν_1 -Fundamentalschwingung des C^{32}S_2 -Moleküls gefunden, die dem $(10^0_0 \leftarrow 00^0_0)$ -Übergang entspricht (34,20). Derselbe Übergang bei den $\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ -Molekülen hat auch einen ziemlich kleinen Depolarisationsgrad.

Es ist bekannt (35), daß sich der Oberton der ν_2 -Schwingung von CS_2 in Fermi-Resonanz mit der totalsymmetrischen ν_1 -Schwingung befindet. Wie die ν_1 -Bande zeigt auch der Oberton von ν_2 eine deutliche Struktur, die man in Abb. 2.15 sieht und deren Zuordnung in Tabelle 2.3 angegeben wird. Diese Struktur ist auch im Depolarisationsgradspektrum sichtbar (Abb. 2.15 unten). Es konnten zwei weitere Ramanlinien bei $770,5$ und $820,0\text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden, über die Angaben in den früheren Arbeiten (33,34,20) fehlen. Sie können den Übergängen $(02^0_0 \leftarrow 00^0_0)$ für C^{34}S_2 bzw. $(05^{+1}_0 \leftarrow 03^{+1}_0)$ für C^{32}S_2 zugeordnet werden. Zum Vergleich zeigt Abb. 2.16 dieselbe Stelle des CS_2 -Spektrums aus der Arbeit von PROFFITT und PORTO (28).

Aus Symmetriegründen ist bei einem linearen dreiatomigen Molekül nur die symmetrische ν_1 -Streckschwingung erlaubt. Dies gilt jedoch in Strenge nur für das freie, ungestörte Molekül; die Auswahlregeln sind für die Flüssigkeit, in der ein Molekül von Nachbarmolekülen umgeben ist, nicht streng erfüllt. Deswegen wird die ν_2 -Beugeschwingung des symmetrischen linearen CS_2 -Moleküls schwach Raman-aktiv. Das depolarisierte (oben), das polarisierte (in der Mitte) und auch das

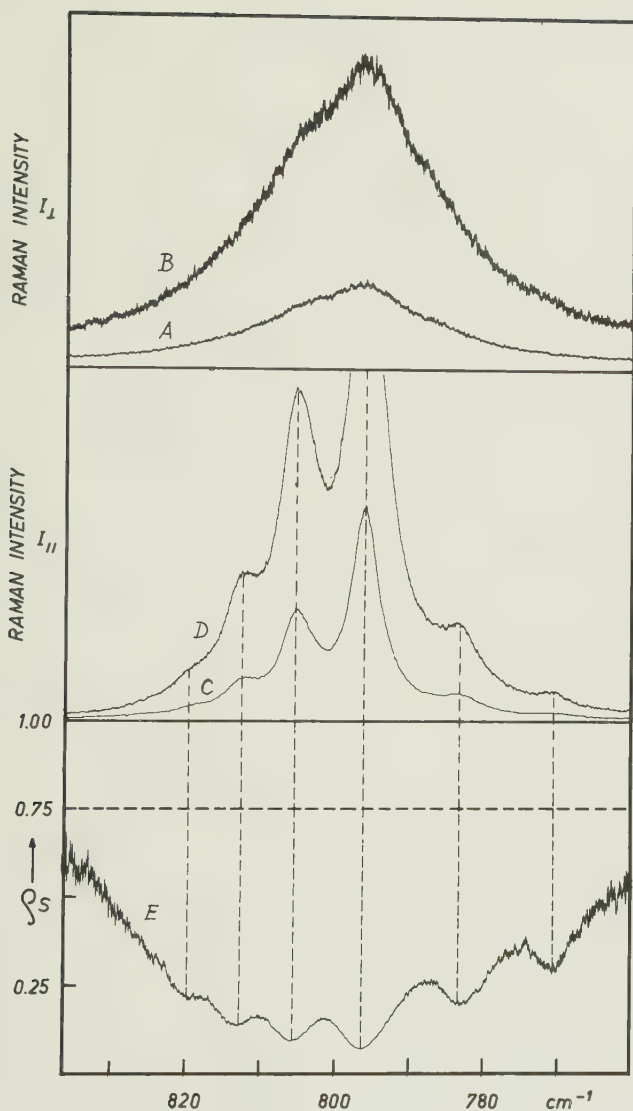


Abb. 2.15 Ramanspektrum der $2\nu_2$ -Bande von flüssigem CS_2 .
 Registrierbedingungen wie bei Abb. 2.13 und Abb. 2.14.

A: $I_{\perp}$, Range 512 cps; B: $I_{\perp}$, Range 128 cps;
 C: $I_{\parallel}$, Range 4 096 cps; D: $I_{\parallel}$, Range 1 024 cps;
 E: ρ_s

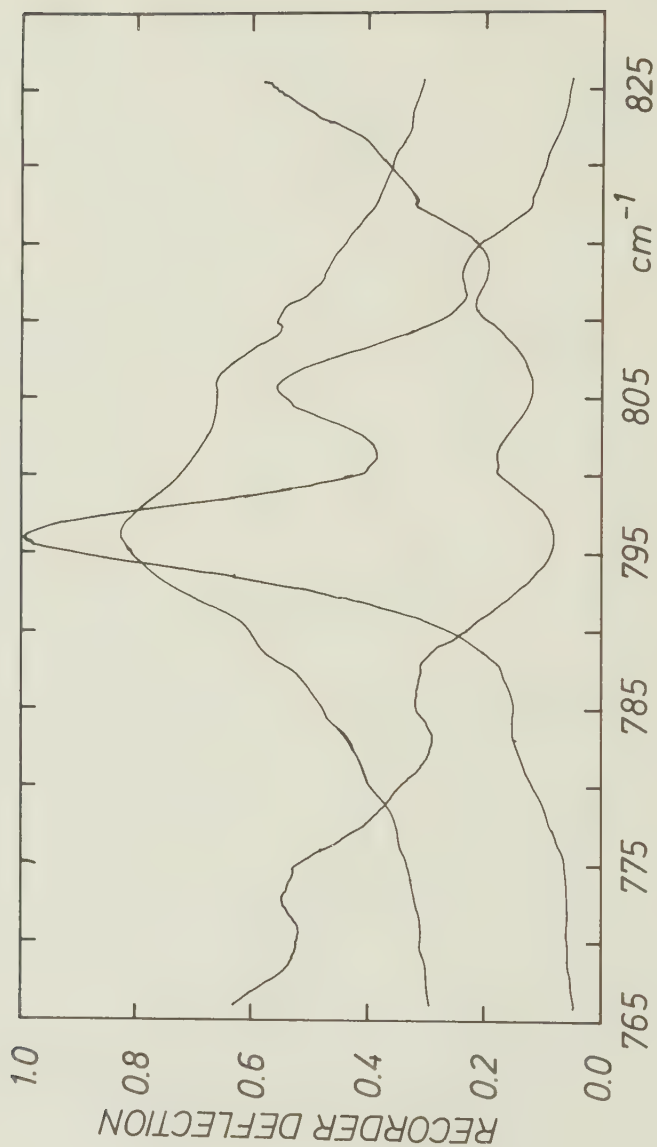


Abb. 2.16 Ramanspektrum und Depolarisationsgradspektren der $2\nu_2$ -Bande von flüssigem CS_2 nach einer Arbeit von PROFFITT und PORTO (28).

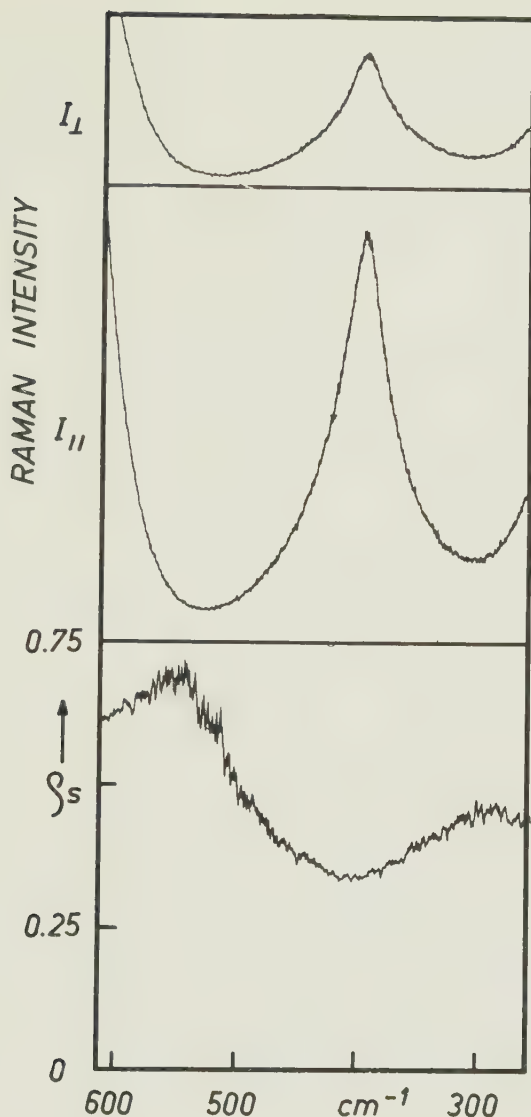


Abb. 2.17' Ramanspektrum der 'verbotenen' ν_2 -Bande von flüssigem CS_2 .
 Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,0 W;
 Spaltbreite $s = 3 \text{ cm}^{-1}$;
 oberes Feld: $I_{\perp}$, Range 128 cps;
 mittleres Feld: $I_{\parallel}$, Range 128 cps;
 unteres Feld: ρ_s .

Depolarisationsgradspektrum (unten) der 'verbotenen' ν_2 -Bande ist in Abb. 2.17 zu sehen. Der Depolarisationsgrad $\rho_s = 0,34$ liegt deutlich unter dem von EVANS und BERNSTEIN (37) angegebenen Wert. Der Depolarisationsgrad der im Prinzip auch verbotenen unsymmetrischen ν_3 -Streckschwingung bei 1513 cm^{-1} , von der hier kein Spektrum gezeigt wird, wurde zu $\rho_s = 0,41$ in ihrem Maximum bestimmt.

2.4.4. Der Q-Zweig von Stickstoff in Luft

Als letztes Beispiel für die Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit beschriebenen Systems für die direkte Registrierung des Depolarisationsgrades wird in Abb. 2.18 unten das Depolarisationsgradspektrum des Q-Zweiges von Stickstoff in Luft gezeigt. Der depolarisierte und der polarisierte Anteil sind in den beiden oberen Spektren zu sehen. Die Spektren wurden mit nur einem Durchgang des fokussierten Lasers erzielt, es wurden also weder ein Vielfachreflexionssystem noch ein Rückspiegel verwendet.

Nach einer neueren Arbeit (38) muß der Depolarisationsgrad des Übergangs $(v = 1, J = 0) \leftarrow (v = 0, J = 0)$ bei zweiatomigen Molekülen exakt $\rho_s = 0$ sein. Die anderen Q-Zweig-Übergänge haben keinen verschwindenden Depolarisationsgrad. Dies wurde an den Q-Zweigen von Wasserstoff gezeigt, die in einzelne Linien aufgelöst werden konnten (38). Da die Konstante α_e der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung für das N_2 -Molekül sehr viel kleiner ist als die des Wasserstoffs, ist es schwierig, die einzelnen Komponenten des Q-Zweiges von Stickstoff aufzulösen. Es ist jedoch in Abb. 2.18 gut zu sehen, daß der Übergang $(J = 0 \leftarrow J = 0)$ den niedrigsten Depolarisationsgrad hat. Er zeigt bei $2332,1 \text{ cm}^{-1}$, wo der Übergang $(v = 1, J = 0) \leftarrow (v = 0, J = 0)$ erwartet wird, ein Minimum von $\rho_s = 0,040$.

Zu bemerken ist, daß bei der direkten Registrierung des Depolarisationsgrades von Gasen das Signal-Rausch-Verhältnis um etwa eine Größenordnung verbessert werden dürfte, wenn

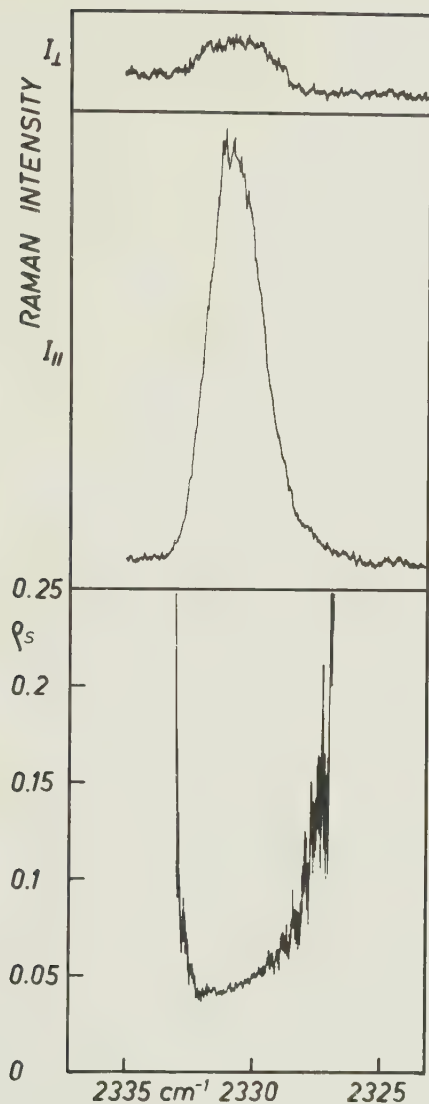


Abb. 2.18 Ramanspektrum des Q-Zweiges von Stickstoff in Luft mit nur einem Laserdurchgang.
 Erregungswellenlänge $\lambda = 14,5 \text{ nm}$; Laserleistung $1,4 \text{ W}$;
 Spaltbreite $s = 3 \text{ cm}$;
 oberes Feld: $I_{\perp}$, Range 128 cps;
 mittleres Feld: $I_{\parallel}$, Range 512 cps;
 unteres Feld: ρ_s .

beim eingestrahlten Laserlicht ein wirksames Vielfachreflexionssystem und in der Empfangsoptik ein Rückspiegel eingesetzt werden.

2.5. Schlußfolgerungen und Weiterungen

Die hier beschriebene Apparatur stellt ein System dar, das es gestattet, neben der synchronen Aufnahme des polarisierten und depolarisierten Anteils der Ramanstreuung den Depolarisationsgrad automatisch und in 'real time' zu registrieren.

Diese Methode hat mehrere Vorteile. Weil die drei Spektren gleichzeitig registriert werden, werden durch die Division der beiden Ramanspektren eventuell mögliche Erregerlichtschwankungen ausgeglichen, so daß sie keinen Einfluß auf das Depolarisationsgradspektrum haben. Die Bestimmung des Depolarisationsgrades von isolierten Linien wird somit genauer als bei der konventionellen Methode, bei der sich durch den zeitlichen Abstand der Aufnahme der beiden Spektren bedingt Änderungen der Laserleistung oder gar der optischen Justierung ergeben können. Weiterhin ist die Methode zeitsparend, weil sie die Registrierung des Depolarisationsgrades während der Aufnahme der Spektren gestattet, was mit einem sehr viel kleineren Fehler geschieht als die nachträgliche Auswertung zweier nacheinander aufgenommener Spektren.

Bei der direkten Registrierung des Depolarisationsgrades muß beachtet werden, daß ρ_s eine Funktion der Spaltbreite ist, die bewirkt, daß man bei zu breiten Spalten einen größeren als den wirklichen Depolarisationsgrad experimentell bestimmt. Deswegen muß gerade hier darauf geachtet werden, daß die Spaltbreite deutlich kleiner als die Halbwertsbreite der aufzunehmenden Ramanlinien ist. Mitunter können jedoch aus Intensitätsgründen die Spalte nicht hinreichend geschlossen werden. In diesem Falle können jedoch die beiden gleichzeitig registrierten Ramanspektren dazu benützt werden, den Depolarisationsgrad auf die herkömmliche Weise zu bestimmen.

Dasselbe gilt für den Fall sich überlappender Ramanlinien, deren Komponenten verschiedene Symmetrien haben. Auch hier können die simultan registrierten Spektren von $I_{\perp}$ und $I_{\parallel}$ auf die herkömmliche Art entzerzt und dann für die Bestimmung des Depolarisationsgrades weiter verwendet werden.

Das hier beschriebene System kann mit einer kleinen Abwandlung auch dazu benützt werden, den Isotropieanteil des Ramanstreulichtes direkt zu registrieren. In Analogie zu der erst kürzlich entwickelten Differenz-Raman-Spektroskopie (39,40) kann der Anisotropieanteil des Ramanstreulichtes elektronisch vom $I_{\parallel}$ -Spektrum abgezogen werden.

BODENHEIMER u. M. (40) haben eine Differenz-Raman-Methode vorgeschlagen, bei der Einkristalle unter verschiedenen Orientierungen untersucht werden können, wobei z.B. die A-Moden eines entsprechend orientierten Kristalles von den (A + E)-Moden eines senkrecht dazu orientierten Kristalls subtrahiert werden. Um dies zu erreichen, mußte der Laserstrahl aufgeteilt und auf zwei verschieden orientierte Einkristalle gelenkt werden. Das Ramanstreulicht wurde dann abwechselnd mit zwei verschiedenen Empfangsoptiken beobachtet.

Mit der hier beschriebenen Methode, die es gestattet, die Polarisationsebene des Laserstrahls um 90° hin und her zu drehen, in Verbindung mit einer Elektronik für die Differenz-Raman-Spektroskopie kann dasselbe Resultat sehr viel einfacher erreicht werden. Auf die Teilung des Laserstrahles, auf den zweiten Einkristall und auf die zweite Empfangsoptik kann dabei verzichtet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in dieser Arbeit beschriebene Methode zur direkten Registrierung des Depolarisationsgrades einfach und effektiv ist. Sie kann zu einer nützlichen Ergänzung der Standardmethoden in der Raman-Spektroskopie werden.

3. Computerkompatible Registrierung von Ramanspektren

3.1. Allgemeines

Bei der herkömmlichen Art der photoelektrischen Registrierung von Ramanspektren werden die vom Photomultiplier kommenden Impulse durch eine geeignete Elektronik - sei es ein Gleichstromsystem oder ein Photonenzählsystem - in eine Analogspannung umgewandelt, die der Lichtintensität, die auf die Kathode des Photomultipliers fällt, direkt proportional ist. Dieses Gleichspannungssignal wird mit einem Tiefpaßfilter so geglättet, daß bei einem höchstmöglichen Signal-Rausch-Verhältnis gerade kein Informationsverlust eintritt. Das so entstehende Ramanspektrum wird mit einem Kompensationsschreiber registriert.

Diese Methode der Registrierung von Ramanspektren hat den großen Nachteil, daß der dynamische Bereich der Information auf dem Schreiberpapier nur sehr gering ist. Während sich in einem normalen Ramanspektrum die Intensitäten verschiedener Ramanlinien um vier bis fünf Größenordnungen voneinander unterscheiden können (s. z.B. das Ramanspektrum von Tetrachlorkohlenstoff in Abb. 2.8), entspricht allein die Strichstärke der Schreiberkurven 0,2 % vom Vollausschlag. Folglich muß ein Ramanspektrum für die Erfassung aller Linien mit wenigstens drei verschiedenen Empfindlichkeiten registriert werden. Zudem sind für die verschiedenen Messungen an Ramanlinien unterschiedliche Wellenzahlenspreizungen notwendig. So wird bei Übersichtsspektren ein anderer Maßstab gewählt werden als bei Spektren, die der Bestimmung der Ramanverschiebung der einzelnen Linien dienen; dort wiederum sind die Spektren anders gedehnt als solche, mit denen die integralen Linienintensitäten bestimmt werden. Mit diesen Vielfachregistrierungen ist ein großer Zeitaufwand und nicht zuletzt eine Vergeudung von Laserenergie verbunden.

Diese Nachteile treten nicht auf, wenn die Ramanspektren digital registriert und gespeichert werden. Hierbei braucht ein Ramanspektrum nur einmal mit hoher Auflösung und großer

Empfindlichkeit registriert zu werden. Die spektrale Spaltbreite des Spektrometers sollte ein Viertel der natürlichen Halbwertsbreite der schärfsten Ramanlinie im zu registrierenden Spektrum nicht überschreiten (s. Abb. 2.6); die Empfindlichkeit ergibt sich aus dem geforderten Signal-Rausch-Verhältnis für die schwächste Ramanlinie, die noch nachgewiesen werden soll. Bei der analogen Datenausgabe, die um ein Vielfaches schneller als die Aufnahme des Spektrums ist, kann nun das einmal gewonnene Spektrum mit den verschiedensten Abbildungsmaßstäben und Spreizungen wiedergegeben werden. Überdies kann bei digitaler Datenausgabe das Spektrum in einer Rechenanlage ausgewertet werden, wie es schon von verschiedenen Autoren beschrieben wurde (42,43).

3.2. Die digitale Datenerfassung bei der Aufnahme von Gaslaser-erregten Ramanspektren

3.2.1. Die Funktionsweise der Elektronik

Abb. 3.1 zeigt das Blockschaltbild der Elektronik für die digitale Datenerfassung und für die digitale und analoge Datenausgabe. Die vom Photomultiplier PM kommenden Impulse werden vom Vorverstärker PA etwa 10-fach verstärkt und gelangen über ein 50 Ω -Koaxialkabel auf den Eingang des Diskriminators D, dessen Triggerschwelle zur Erzielung eines optimalen Signal-Rausch-Verhältnisses verändert werden kann. Dem Diskriminator folgt ein schneller Binärteiler BD, der bei hohen Impulszählraten Zählverluste aufgrund der hohen Totzeit der nachfolgenden Funktionseinheiten durch ein entsprechend gewähltes Teilverhältnis hinreichend vermindert. (Die Wahl dieses Teilverhältnisses bedarf noch einer gesonderten Betrachtung.)

Dem Binärteiler folgt ein monostabiler Multivibrator MM, der die vom Binärteiler oder vom Diskriminator (beim Teilverhältnis eins) kommenden, unregelmäßigen Rechteckimpulse in solche von 500 ns Länge umwandelt. Dem monostabilen Multivi-

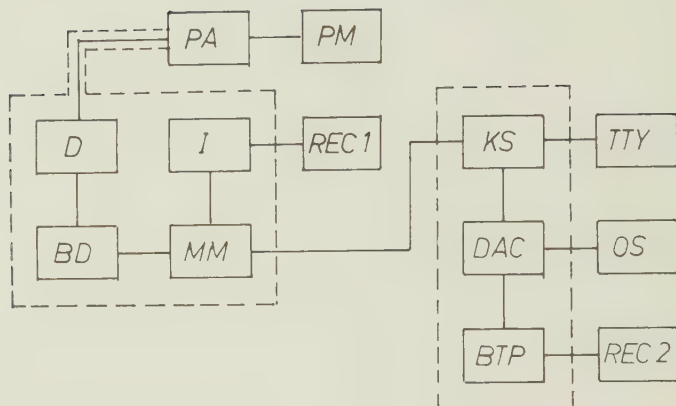


Abb. 3.1 Blockschaltbild eines Photonenzählsystems mit digitaler Datenerfassung. PM - Photomultiplier, PA - Vorverstärker, D - Diskriminator, BD - Binärteiler, MM - monostabiler Multivibrator, KS - Kernspeicher, I - Integrator, REC 1,2 - Schreiber, DAC - Digital-Analog-Wandler, OS - Oszillograph, BTP - Butterworthtiefpaß, TTY - Fernschreiber.

brator folgt der Kernspeicher KS. Es handelt sich hierbei um den Digital Processor Modell 7000 der Fa. GEOSCIENCE. Dieser Kernspeicher hat eine Speicherkapazität von 81920 bit, die in 4096 verschiedene Kanäle von je 20 bit aufgeteilt ist. Diese Kanäle können über ein Adressenregister direkt oder aber durch ein externes, schrittweises Weiterschalten der Adressen hintereinandergewählt werden. In der letzteren Betriebsweise, auch 'multiscaling mode' genannt, wird der Kernspeicher für das digitale Erfassen von Ramanspektren eingesetzt. Hierbei entspricht er der Hintereinanderschaltung von 4096 verschiedenen Zählern, die jeweils bis $2^{20} \approx 10^6$ zählen können. Die maximale Zählfrequenz beträgt 1,6 MHz.

Die Datenausgabe kann analog oder digital erfolgen. Schon während der Datenerfassung kann das Ramanspektrum nach der Glättung der vom monostabilen Multivibrator kommenden Impulse durch den Integrator I mit dem Schreiber REC1 zur Kontrolle laufend mitregistriert werden. Nach Abschluß der Datenerfassung kann das nunmehr gespeicherte Spektrum durch schnelles Abtasten der einzelnen Kanäle und durch Umwandlung der digitalen Information in eine analoge mittels des im Kernspeicher eingebauten Digital-Analog-Wandlers DAC auf dem Oszillographen OS sichtbar gemacht werden. Bei einem etwas langsameren Abtasten der einzelnen Kanäle kann das Ramanspektrum mit dem Schreiber REC2 registriert werden, wobei die vom Analog-Digital-Wandler kommende Analogspannung durch den Butterworthtiefpas 4. Ordnung BTP geglättet wird. Die verschiedenen Spreizungen des Spektrums können durch unterschiedliche Schreiberempfindlichkeiten und -geschwindigkeiten frei gewählt werden.

Für die digitale Datenausgabe wird der Fernschreiber TTY der Fa. TELETYPE Modell Teleprint 390 verwendet. Neben dem ausgedruckten Spektrum kann man die Information auf einen Lochstreifen geben, wobei wahlweise der Binär- oder der dezimale BCD-Code (44) benutzt werden kann. Mit dem Lochstreifen ist es möglich, ein einmal registriertes Spektrum in einer Rechenanlage auszuwerten oder bei einer späteren Verwendung erneut in den Kernspeicher einzulesen.

Die in Abb. 3.1 gezeigten Funktionseinheiten sind bis auf den Kernspeicher mit Analog-Digital-Wandler und bis auf den Butterworthtiefpas mitsamt ihrer schaltungstechnischen Realisierung im Abschnitt 1 der vorliegenden Arbeit genau beschrieben. Die Totzeit des Kernspeichers von $t_T = 600$ ns bedarf jedoch noch einer gesonderten Betrachtung, damit bei hohen Signalzählraten keine zu großen Zählverluste auftreten.

3.2.2. Die Verluste beim Zählen statistischer Zählraten

Nach ELMORE (45) ist die beobachtete Zählrate n_{ob} eines statistischen Vorgangs:

$$n_{ob} = \frac{n}{1 + \tau \cdot n} , \quad (3.1)$$

wobei n die wahre Zählrate und τ die Totzeit der Meßapparatur ist. Hierbei soll es sich um eine Totzeit handeln, die sich nicht verlängert, wenn während der durch einen ersten Impuls ausgelösten Totzeit ein zweiter Impuls hinzukommt. Aus Gl. (3.1) ergibt sich dann der prozentuale Zählverlust zu:

$$f = \tau \cdot n_{ob} = \frac{\tau \cdot n}{1 + \tau \cdot n} \cdot 100 \% . \quad (3.2)$$

ELMORE untersucht nun einen mathematisch komplexeren Fall. Dabei wird eine Meßapparatur angenommen, deren Eingangsstufe die Totzeit τ_1 besitzt. Auf die Eingangsstufe folgt ein mehrstufiger Binärteiler. Der Binärteiler soll so beschaffen sein, daß er die schnellsten von der Eingangsstufe kommenden Impulsfolgen verarbeiten kann. Auf den Binärteiler folgt nun der eigentliche Zähler mit der Totzeit τ_2 . Es wird angenommen, daß die Totzeit des Zählers größer ist als die der Eingangsstufe, was ja auch hier in dem konkreten Fall von Abb. 3.1 zutrifft. Nach längerer Rechnung findet ELMORE für den prozentualen Zählverlust einer solchen Apparatur:

$$f_m = \frac{\frac{(n \cdot \tau_m)^m}{m!} + n \cdot \tau_1 \cdot \exp_{m-1}(n \cdot \tau_m)}{\exp_m(n \cdot \tau_m) + n \cdot \tau_1 \cdot \exp_{m-1}(n \cdot \tau_m)} \cdot 100 \% , \quad (3.3)$$

wobei n die Eingangszählrate, m das Teilverhältnis des Binärteilers und τ_m eine Totzeit ist, die sich nach

$$\tau_m = \tau_2 - m \cdot \tau_1 \quad (3.4)$$

berechnet. Der Ausdruck $\exp_m(x)$ bedeutet:

$$\exp_m(x) = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^m}{m!} . \quad (3.5)$$

Da die Gleichung (3.3) noch recht kompliziert und unübersichtlich ist, gibt ELMORE einen Nomographen an, der es gestattet, den prozentualen Zählverlust sehr schnell zu bestimmen. Dieser Nomograph ist in Abb. 3.2 wiedergegeben.

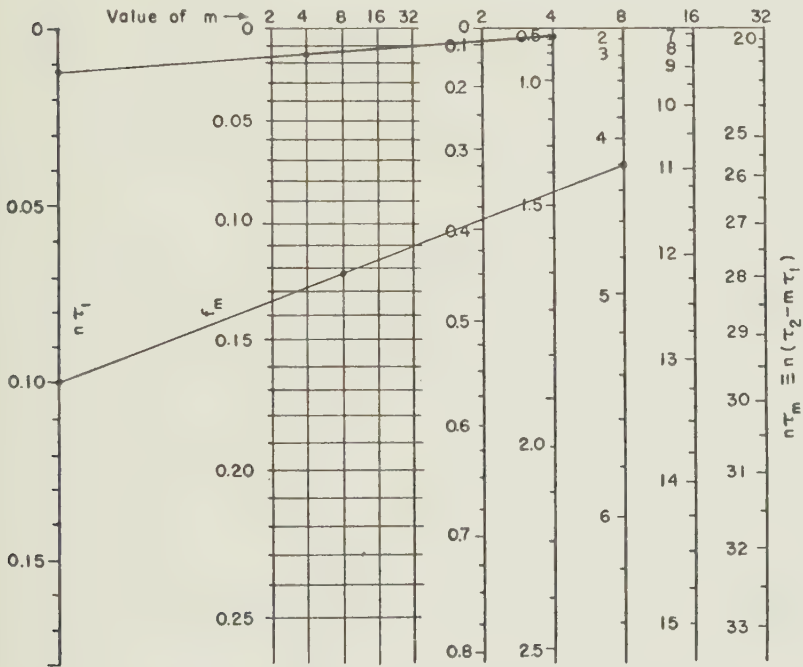


Abb. 3.2 Nomograph für die Bestimmung des relativen Zählverlustes nach einer Arbeit von ELMORE (45).

Um den Nomographen zu benutzen, müssen erst die Werte von $n \cdot \tau_1$ und $n \cdot \tau_m = n(\tau_2 - m \cdot \tau_1)$ für eines der Teilverhältnisse $m = 2, 4, 8, 16$ oder 32 ausgerechnet werden. Der Wert von $n \cdot \tau_1$ ist auf der ersten senkrechten Linie des Nomographen zu finden. Der Wert von τ_m wird auf einer der fünf senkrechten Linien auf der rechten Seite des Nomographen dem gewählten Teilverhältnis m entsprechend aufgesucht. Diese beiden

Punkte werden durch eine Gerade miteinander verbunden. Den Wert des Zählverlustes f_m findet man je nach gewähltem m auf einer der fünf mittleren senkrechten Linien des Nomogrammen.

ELMORE gibt ein Beispiel für die Benützung des Nomogrammen. Er nimmt eine Apparatur an, deren Diskriminator eine Totzeit von $\tau_1 = 100$ ns hat. Dem Diskriminator folgt ein Binärteiler mit dem Teilverhältnis $m = 8$. Der nachfolgende Zähler soll eine Totzeit von $\tau_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ s haben, und die zu messende statistische Zählrate soll $n = 10^6$ Imp/s betragen. Damit sind $n \cdot \tau_1 = 0,1$ und $n \cdot \tau_2 = 4,2$. Auf dem Nomogrammen findet man einen Zählverlust von $f_8 = 12,3$ %.

Für die in Abb. 3.1 gezeigte Meßapparatur soll nun der Zählverlust bei einer Eingangssignalzählrate von 10^6 Imp/s in Abhängigkeit vom Teilverhältnis m berechnet werden.

Als Diskriminator wird die sehr schnelle Schaltung von Abb. 1.6 benützt, das Teilverhältnis des Binärteilers soll $m = 4$ betragen. Es werden die Totzeiten $\tau_1 = 12$ ns und $\tau_2 = 600$ ns eingesetzt. Damit sind $n \cdot \tau_1 = 0,012$ und $n \cdot \tau_2 = 0,552$. Mit diesen Werten zeigt der Nomograph einen prozentualen Zählverlust von $f_4 = 1,5$ %. Der durch die Totzeit des Diskriminators allein hervorgerufene Zählverlust beträgt nach Gleichung (3.2) $f = 1,2$ %. Nur die zusätzlichen 0,3 % rühren vom Kernspeicher her. Es scheint also wenig sinnvoll zu sein, in der hier beschriebenen Elektronik für digitale Datenerfassung größere als 2-stufige Binärteiler einzusetzen.

3.2.3. Die Berechnung und die schaltungstechnische Realisierung des Butterworthtiefpasses 4. Ordnung

Der komplexe Frequenzgang eines allgemeinen Tiefpasses vierter Ordnung ist:

$$H(\omega) = \frac{1}{1 + ic_1\omega - c_2\omega^2 - ic_3\omega^3 + c_4\omega^4} \quad (3.6)$$

oder bei Zerlegung des Nenners dieser Gleichung in zwei irre-

duzible Polynome zweiter Ordnung:

$$H(\omega) = \frac{1}{(1 + ia_1\Omega - a_2\Omega^2)(1 + ib_1\Omega - b_2\Omega^2)} \quad , \quad (3.7)$$

wobei $\Omega = \frac{\omega}{\omega_g}$ als Quotient aus der Frequenz ω und der Grenzfrequenz des Tiefpasses ω_g definiert wird.

Der Betrag der Verstärkung für den Butterworthtiefpaß ist nach Gleichung (2.22)

$$|\sqrt{H(\omega)} \cdot H^*(\omega)| = V = \frac{1}{\sqrt{1 + \Omega^8}} \quad . \quad (3.8)$$

Um diesen Frequenzgang zu erreichen, müssen nach Bildung des Betragsquadrates von Gleichung (3.7) alle Koeffizienten der Potenzen von Ω , die kleiner als acht sind, Null werden. Somit findet man die Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten a_1 , a_2 , b_1 und b_2 :

$$\left. \begin{aligned} a_2^2 \cdot b_2^2 &= 1 \\ a_2^2 (2b_2 - b_1^2) + b_2^2 (2a_2 - a_1^2) &= 0 \\ a_2^2 + b_2^2 + (2a_2 - a_1^2) \cdot (2b_2 - b_1^2) &= 0 \\ a_1^2 + b_1^2 &= 2a_2 + 2b_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

und nach einiger Rechnung die Lösungen

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{\sqrt{4 + \sqrt{2}}}{2} + \frac{\sqrt{4 - \sqrt{2}}}{2} \\ a_2 &= 1 \\ b_1 &= \frac{\sqrt{4 + \sqrt{2}}}{2} - \frac{\sqrt{4 - \sqrt{2}}}{2} \\ b_2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (3.7) erhält man den komplexen Frequenzgang eines Butterworthtiefpasses vierter Ordnung:

$$H(\omega) = \frac{1}{(1 + 1,848 \cdot i\omega - \omega^2)(1 + 0,765 i\omega - \omega^2)} \quad (3.11)$$

Abb. 3.3 zeigt ein aktives Tiefpaßfilter 2. Ordnung mit Mehrfachgegenkopplung, wie es von SCHENK und TIETZE (46) an-

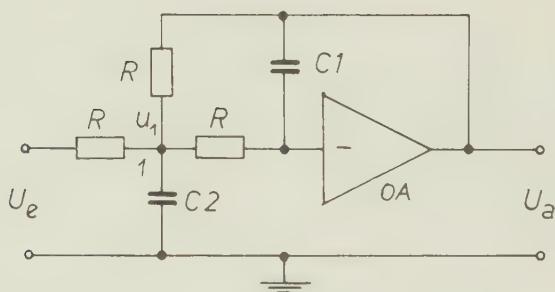


Abb. 3.3 Aktives Tiefpaßfilter 2. Ordnung mit Mehrfachgegenkopplung. OA - Operationsverstärker

gegeben wurde. Wendet man die Knotenregel auf Punkt 1 an, so erhält man

$$\frac{1}{R} (U_E + U_A) = U_1 \left(\frac{3}{R} + i\omega C_1 \right) \quad (3.12)$$

wobei U_E und U_A die Ein- bzw. Ausgangsspannung des Filters ist. Da der invertierende Eingang des Operationsverstärkers

ein virtueller Nullpunkt ist, findet man für die Spannung U_1

$$U_1 = i\omega RC_2 - U_A \quad . \quad (3.13)$$

Somit besitzt der Tiefpaß die komplexe Verstärkung:

$$H(\omega) = - \frac{U_A}{U_E} = \frac{1}{1 + 3i\omega \omega_g RC_2 - \omega^2 \omega_g^2 R^2 C_1 C_2} \quad . \quad (3.14)$$

Ein Butterworthtiefpaß 4. Ordnung kann durch die Serienschaltung zweier Tiefpässe 2. Ordnung realisiert werden. Die Dimensionierung der Schaltung für die zwei Tiefpässe ergibt sich durch Koeffizientenvergleich mit den beiden Klammern im Nenner von Gleichung (3.11). Mit vorgegebenem R ergibt sich für die Kapazitäten des ersten Tiefpasses 2. Ordnung

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= \frac{3}{\omega_g^2 \cdot R \cdot a_1} \\ \text{und} \\ C_{12} &= \frac{a_1}{3\omega_g \cdot R} \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

und sinngemäß für den zweiten Tiefpaß

$$\left. \begin{aligned} C_{21} &= \frac{3}{\omega_g \cdot R \cdot b_1} \\ \text{und} \\ C_{22} &= \frac{b_1}{3\omega_g \cdot R} \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

Abb. 3.4 zeigt die schaltungstechnische Realisierung des Butterworthtiefpasses 4. Ordnung. Er ist als gedruckte Schaltung auf einer Platine untergebracht, die in das Gehäuse des Kernspeichers eingebaut wurde. Die Grenzfrequenz des Filters wurde auf $\omega_g = \frac{2\pi}{T_g} = 10 \text{ Hz}$ festgelegt.

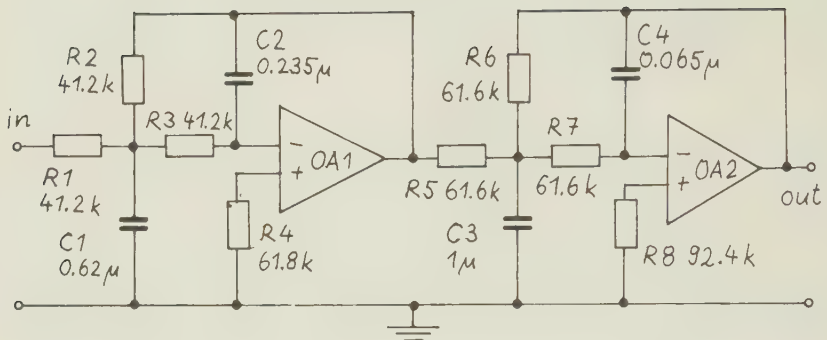


Abb. 3.4 Schaltplan eines Butterworthtiefpasses 4. Ordnung mit einer Grenzfrequenz $\nu_c = 10$ Hz. OA 1, 2 - Operationsverstärker Analog Devices 40 J.

3.3. Die digitale Datenerfassung bei der Aufnahme von Nd:YAG-Riesenimpulslaser-erregten Ramanspektren

3.3.1. Die Funktionsweise der Elektronik

Eine spezielle Gateelektronik für die Registrierung von Ramanspektren, die mit einem gepulsten Rubinlaser angeregt werden, ist schon früher von KIEFER (47,48,49) beschrieben worden. Der von KIEFER verwendete Laser hatte bei einer Repetitionsrate von 50 Hz eine mittlere Emissionsdauer von 1 ms, das von ihm benutzte lineare Tor entspricht im Prinzip der in Abschnitt 1.2.3.7. beschriebenen Schaltung. Für die Verarbeitung schneller Signale, deren Dauer wie die Emission eines Riesenimpulslasers in der Größenordnung von einigen 10^{-8} s liegt, erwies sich dieses Schaltungsprinzip jedoch als ungeeignet. Zudem ist zu beachten, daß durch die Fokussierung des Laserstrahls in der Probe selbst bei kleinen mittleren Leistungen eines Riesenimpulslasers die kritische Leistungsdichte für die Selbstfokussierung des Laserstrahls (50) erreicht und sogar überschritten werden kann, was zu einem elektrischen Durchschlag, einem sogenannten Breakdown, in dem zu

untersuchenden Medium führt (51,52). Somit ergab sich die Notwendigkeit für die Entwicklung einer speziellen Elektronik, die es gestattet, sehr schnelle Signale zu verarbeiten und zugleich unerwünschte, weil störende Nebeneffekte zu diskriminieren.

Das Blockschaltbild dieser Elektronik ist in Abb. 3.5 zu sehen. Das vom Signalphotomultiplier PM_A kommende Signal

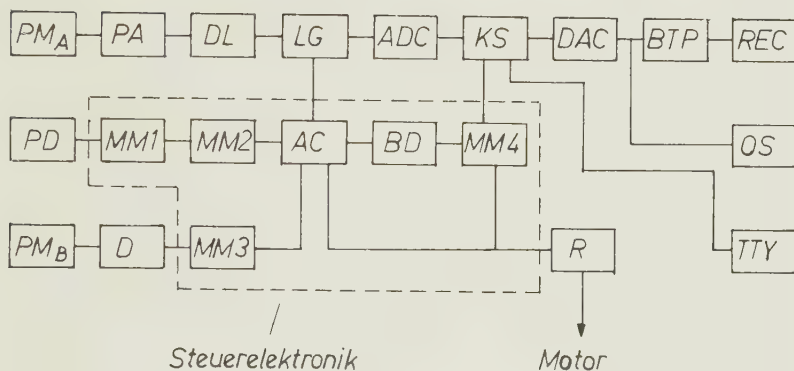


Abb. 3.5 Blockschaltbild einer schnellen Gateelektronik mit digitaler Datenerfassung.
 PM_A - Signalphotomultiplier, PM_B - Antikoinzidenzphotomultiplier, PD - Vakuumphotodiode, PA - Vorverstärker, DL - Verzögerungsleitung, LG - lineares Gatter, MM 1-4 - monostabile Multivibratoren, AC - Antikoinzidenzeinheit, D - Diskriminator, BD - Binnärteiler, R - Relais, ADC - Analog-Digital-Wandler, KS - Kernspeicher, DAC - Digital-Analog-Wandler, BTP - Butterworthtiefpas, REC - Schreiber, OS - Oszillograph, TTY - Fernschreiber.

wird im Vorverstärker PA etwa 10-fach verstärkt. Es handelt sich hier um die in Abschnitt 1.2.3.1. beschriebene Schaltung. Die Verzögerungsleitung DL (EG & G Modell DB 463) verzögert das verstärkte Signal um 250 ns, ehe es an den Eingang des schnellen linearen Gatters LG (EG & G Modell LG 102 N) gelangt. Das lineare Gatter wird über eine Steuerleitung nur dann geöffnet, wenn in der Probenküvette kein Breakdown stattgefunden hat. Dies geschieht folgendermaßen.

Mit einem Strahlteiler wird ein Teil des Laserstrahls abgezweigt und von einer Vakuumphotodiode mit S1-Charakteristik PD in ein elektronisches Signal umgewandelt, das den monostabilen Multivibrator MM1 antriggert. Die negative Flanke des Ausgangsimpulses von MM1, dessen Dauer durch ein Wendepotentiometer auf Werte zwischen 40 und 250 ns eingestellt werden kann, steuert den zweiten monostabilen Multivibrator MM2 mit der festen Ausgangsimpulsdauer von 50 ns an. Bei geöffneter Antikoinzidenzeinheit AC kann dieser Impuls auf den Steuereingang des linearen Gatters gelangen, das während der Pulsdauer das von der Verzögerungsleitung DL kommende Signal durchläßt. Die Antikoinzidenzeinheit ist nur dann geöffnet, wenn der Photomultiplier PM_B kein optisches Signal empfängt, das über einen Lichtleiter immer dann zur Photokathode von PM_B gelangt, wenn sich in der Probenküvette ein Breakdown ereignet. Der Diskriminator D (Ortec Modell 417) dient zur Normierung der von PM_B kommenden Impulse, der nachfolgende monostabile Multivibrator MM3 hat eine Pulsdauer von 1 μ s.

Das Ausgangssignal der Antikoinzidenzeinheit gelangt zur gleichen Zeit, zu der es am Steuereingang des linearen Gatters liegt, an den Eingang eines Binärteilers BD. Der Binärteiler ist auf Teilverhältnisse von 1 bis 4096 jeweils in Schritten von einem Faktor 2 umschaltbar. Nach der vorgegebenen Anzahl von Laseremissionen, bei denen in der Probenküvette kein Breakdown stattgefunden hat, steuert eine vom Binärteiler kommende positive Flanke den nachfolgenden monostabilen Multivibrator MM4 an, dessen Ausgangsimpulsdauer mit einem Wendepotentiometer auf Werte zwischen 0,5 und 10 Se-

kunden eingestellt werden kann. Dieser Impuls betätigt über ein Relais R den Vorschubmotor des Spektrometers. Gleichzeitig wird der Kernspeicher um eine Adresse weitergeschaltet und die Antikoinzidenzeinheit gesperrt.

Im eigentlichen Signalkanal wandelt der Analog-Digital-Wandler ADC Modell 8050 der Fa. Geoscience einen vom linearen Gatter kommenden Signalimpuls, der jetzt eine Anstiegszeit von 500 ns und eine Abfallzeit von 3 μ s besitzt, in eine Reihe normierter Impulse um, deren Anzahl der Höhe des Signalimpulses proportional ist. Der Kernspeicher KS wird in 'multi-scaling mode' betrieben.

Die Ausgabe der erfaßten Daten kann wieder wie bei der in Abschnitt 3.2.1. der vorliegenden Arbeit beschriebenen Applikation analog oder digital erfolgen.

3.3.2. Die schaltungstechnische Realisierung der Steuerelektronik

Die Elektronik für die digitale Datenerfassung bei der Aufnahme Impulslaser-erregter Ramanspektren ist im wesentlichen mit kommerziellen Geräten aufgebaut. Die schaltungstechnische Realisierung der Funktionseinheiten eigener Bauart - Vorverstärker PA und Butterworthtiefpaß 4. Ordnung BTP - wurde bereits in den Abschnitten 1.2.3.1. und 3.2.3. der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben. Um die komplette Elektronik zu erhalten, ist noch die Realisierung einer Einheit notwendig, die in Abb. 3.5 als Steuerelektronik bezeichnet wird. Der Schaltplan dieser Steuerelektronik ist in Abb. 3.6 zu sehen. Die integrierten Schaltkreise IC1...4 sind monostabile Multivibratoren SN 74121 der Fa. Texas Instruments. Die Pfeile in den Schaltsymbolen sollen andeuten, daß die Monoflops auf einen positiven oder negativen Spannungssprung ansprechen. In den Eingang in 1 gelangen die von der Photodiode PD von Abb. 3.5 kommenden Impulse. Zur Vermeidung von Kabelreflexionen wurde die Eingangsimpedanz auf 50 Ω festgelegt. Mit dem Wendepotentiometer R3 kann die Ausgangsimpulsdauer des IC1 auf Werte

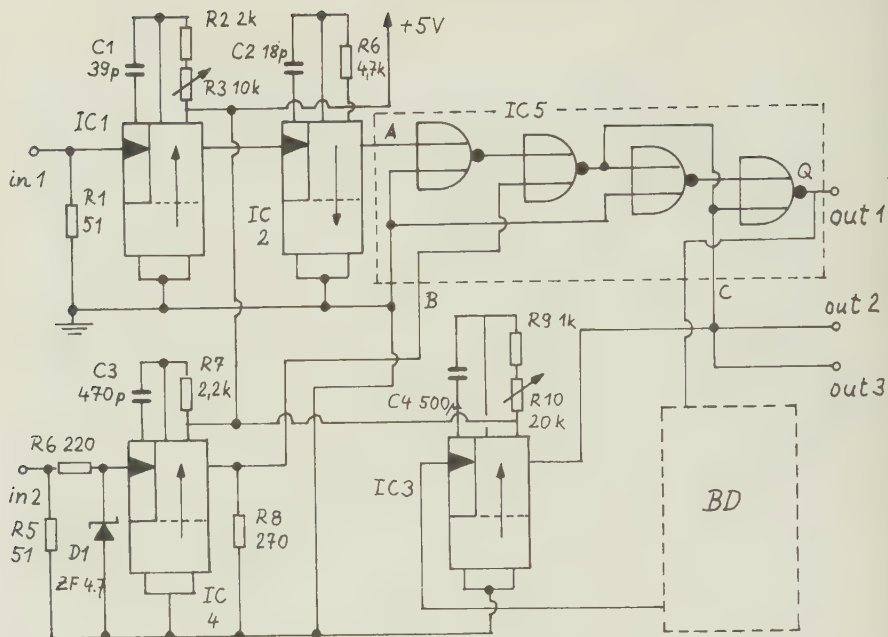


Abb. 3.6 Schaltplan der Steuerelektronik
IC 1-4 - SN 74121 N; IC 5 - SN 7402 N

zwischen 50 ns und 250 ns eingestellt werden. Die negative Flanke dieses Impulses triggert den IC2 an, dessen Ausgangsimpulsdauer durch C2 und R4 auf 50 ns festgelegt ist. Die Ausgangsspannung des IC2 soll mit dem Buchstaben A gekennzeichnet werden.

Der zweite, ebenfalls niederohmige Eingang der Schaltung ist in 2. Der Widerstand R6 und die Zenerdiode D1 dienen zur Amplitudenbegrenzung der Ausgangsspannung des kommerziellen Diskriminators D von Abb. 3.5, die in ihrem Maximum + 10 V beträgt und die unabgeschwächt zur Zerstörung des IC4 führen würde. C3 und R7 legen die Pulsdauer der Ausgangsspannung des IC4 auf 1 μ s fest. Sie sei mit dem Buchstaben B gekennzeichnet.

Die Antikoinzidenzeinheit von Abb. 3.5 ist mit dem IC5 realisiert, der vier nor-Gatter enthält.

Wenn man die Eingangsspannungen eines nor-Gatters x1 und x2 und die Ausgangsspannung y nennt, dann besteht die durch

die nor-Funktion hergestellte Verknüpfung aus einer negierten Disjunktion:

$$y = \overline{x_1 + x_2} \quad . \quad (3.17)$$

Die Antikoinzidenzeinheit von Abb. 3.6 hat die Eingänge A, B und C. Der Ausgang ist mit Q bezeichnet. Aus Gleichung (3.17) ist zu ersehen, daß die Disjunktion in eine Negation überführt wird, wenn einer der beiden Eingänge immer auf Nullpotential gehalten wird. Hiermit ergibt sich sofort, daß die Schaltung der Antikoinzidenzeinheit die Verknüpfung

$$Q = \overline{A + B + C} \quad (3.18)$$

realisiert. Mit Morgans Gesetz:

$$\overline{x_1 \cdot x_2} = \overline{x_1} + \overline{x_2} \text{ bzw. } \overline{\overline{x_1} + \overline{x_2}} = \overline{\overline{x_1} \cdot \overline{x_2}} \quad (3.19)$$

erhält man aus Gleichung (3.18) sofort die Gleichung

$$Q = A \overline{B} \overline{C} \quad . \quad (3.20)$$

Man sieht sofort, daß der Ausgang nur dann $Q = A$ ist, wenn die beiden restlichen Eingänge $B = C = 0$ sind.

Der an den Ausgang der Antikoinzidenzeinheit angeschlossene Binärteiler ist mit der in Abschnitt 1.2.3.3. beschriebenen und in Abb. 1.7 gezeigten Schaltung identisch. Eine vom Binärteiler kommende positive Flanke triggert den monostabilen Multivibrator IC3 an, dessen Ausgangsimpulsdauer durch das Wendelpotentiometer R10 auf Werte zwischen 0,5 und 10 Sekunden eingestellt werden kann.

Die Schaltung hat die drei Ausgänge out 1, out 2 und out 3. Out 1 dient zur Ansteuerung des linearen Gatters von Abb. 3.5. Out 2 und out 3 dienen zur Kanalfortschaltung des Kernspeichers bzw. zur Betätigung eines Relais, das den Spektrometervorschub

während der Dauer des Ausgangsimpulses von IC3 einschaltet. Durch eine interne Leitung ist der Ausgang von IC3 mit dem Eingang C der Antikoinzidenzeinheit verbunden. Hierdurch wird verhindert, daß während der Änderung der spektralen Einstellung des Spektrometers Signale zum ADC und damit zum Kernspeicher gelangen.

Die gesamte elektronische Schaltung der Steuereinheit ist auf drei Printplatten realisiert, die in einem NIM-Standard-Gehäuse untergebracht sind.

3.4. Experimentelle Ergebnisse

Um die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit der Elektronik für die digitale Datenerfassung in der Ramanspektroskopie zu zeigen, wurde die hier beschriebene Apparatur zusammen mit verschiedenen Spektrometern zum Nachweis sehr schwacher Ramanintensitäten eingesetzt. Hierbei boten sich vor allem Untersuchungen an Gasen an, da hier die Moleküldichtedichte gering und die Ramanspektren deshalb sehr lichtschwach sind. Gerade in diesem Fall lassen sich die Vorteile der langen Integrationszeiten, die bei der digitalen Datenerfassung erzielt werden können, besonders augenscheinlich demonstrieren.

3.4.1. Messungen an Gasen

3.4.1.1. Datenübertragung mit einer Telefonleitung

Für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Gasen wurde das von HOCHENBLEICHER (54) beschriebene Ramanspektrometer verwendet. Die direkte Registrierung der Ramanspektren wurde mit dem in Abschnitt 1.2. der vorliegenden Arbeit beschriebenen Photonenzählssystem vorgenommen. Die Elektronik für die digitale Datenerfassung und das Ramanspektrometer waren in zwei verschiedenen Laboratorien untergebracht, die etwa 150 m voneinander entfernt sind. Um die erfaßten Daten im Kernspeicher abspeichern zu können, wurde eine Übertragungsleitung benötigt. Hierfür bot sich eine freie Leitung in einer Haus-

telefonanlage an. Für eine störungsfreie Datenübertragung wurde ein Leitungstreiber entworfen, der neben einer niedrigen Ausgangsimpedanz eine hohe Ausgangsspannung aufweist. Der Schaltplan dieses Leitungstreibers ist in Abb. 3.7 zu sehen. Die

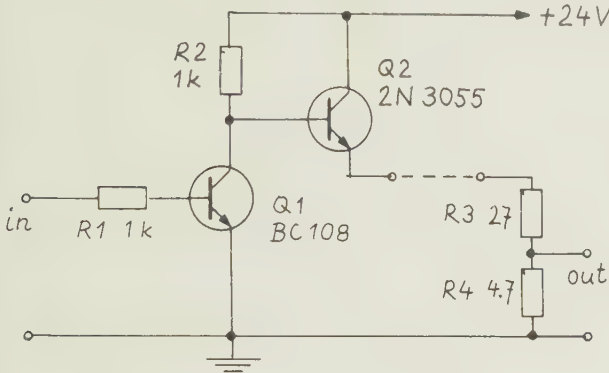


Abb. 3.7 Schaltplan des Leitungstreibers
Q1 - BC 108 A; Q2 - 2 N 3055

Basis des Transistors Q1 wird über den Widerstand R1 an den Ausgang des monostabilen Multivibrators MM von Abb. 1.7 angeschlossen. Durch die Emitter-Schaltung von Q1 wird das Eingangssignal invertiert und verstärkt. Der Leistungstransistor Q2 arbeitet als Emitterfolger. Auf der Empfängerseite der Telefonleitung sorgen die Widerstände R3 und R4 für eine Pegelumsetzung des vom Leitungstreiber kommenden Signals (0 V für die logische Null und 24 V für die logische Eins) auf das Niveau der im Kernspeicher verwendeten TTL-Logik. Die Versorgungsspannung des Leitungstreibers wird über ein Relais angeschaltet, das zugleich den Vorschub des Monochromators aktiviert. Dadurch liegt bei der Betätigung des Monochromatorvorschubes auf der Empfängerseite ein positiver Spannungssprung vor, der dazu benützt wird, die Registrierung der digitalen Daten durch den Kernspeicher zu starten. Hiermit ist es möglich, bei sehr schwachen Ramanintensitäten das Signal-Rausch-Verhältnis der Ramanspektren durch Mehrfachregistrierung zu verbessern.

Mit der hier beschriebenen Anordnung wurden Ramanspektren von gasförmigem Ammoniak, Methan und Fluor aufgenommen. Abb. 3.8 zeigt das Ramanspektrum von Ammoniak im Bereich von 850 bis 980 cm^{-1} . Der Spalt war bis auf 2 cm^{-1} geöffnet, die Integrationsdauer für den einzelnen Kanal betrug 200 Sekunden. Zu beachten ist, daß das Spektrum einen optischen Untergrund von etwa 5 Imp/s hat, der hier nicht sichtbar wird, da er elektronisch kompensiert wurde. Trotz dieses relativ hohen Untergrundes sind noch Rotations-Schwingungs-Linien eindeutig zu identifizieren, die eine Signalzählrate von 0,3 Imp/s in ihrem Maximum besitzen. Für die Aufnahme des in Abb. 3.8 gezeigten Spektrums wurden 14 Stunden benötigt.

Abb. 3.9 zeigt einen Ausschnitt aus der ν_2 -Bande von CH_4 . Dabei konnte erstmals die Aufspaltung des O-Zweiges in einen O^α - und O^β -Zweig nachgewiesen werden. Der gezeigte Ausschnitt wurde deshalb so empfindlich registriert, weil in diesem Bereich mit Q-Zweig bei 1306 cm^{-1} die nach der Gruppentheorie im Ramaneffekt erlaubte, aber bisher noch nicht nachgewiesene ν_4 -Bande liegen müßte. Jedoch zeigt sich auch hier keine Linie, die nicht der ν_2 -Bande zugerechnet werden kann, außer dem Q-Zweig der ν_1 -Bande von CO_2 , das mit ca. 200 ppm in dem 99,95%igen Methan enthalten war. Das untere Spektrum wurde mit einer Registriergeschwindigkeit von 5 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ bei einer Spaltbreite von $s = 2 \text{ cm}^{-1}$ direkt registriert, das obere Spektrum mit einer Registriergeschwindigkeit von 0,2 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ gespeichert. Dabei war die Spaltbreite 1,5 cm^{-1} , die Integrationszeit betrug $\tau = 100 \text{ s}$. Die Registrierdauer für den gezeigten Spektrenausschnitt von 100 cm^{-1} betrug mehr als 8 Stunden.

Abb. 3.10 zeigt einen Ausschnitt des Rotations-Schwingungs-Spektrums von Fluor. Infolge der Empfindlichkeit der Meßanordnung konnte neben dem intensiven O-Zweig des Grundtons (Übergang $0 \rightarrow 1$) bei 893,5 cm^{-1} auch der Q-Zweig der "heißen" Bande (Übergang $1 \rightarrow 2$) bei 870 cm^{-1} und der ebenfalls sehr schwache ($0 \rightarrow 2$)-Übergang bei 1764,3 cm^{-1} gemessen werden; letzterer wird hier jedoch nicht gezeigt. Die Auswertung der Spektren wurde von STRICKLER u. M. (69) mit Hilfe einer Rechenanlage vorgenom-

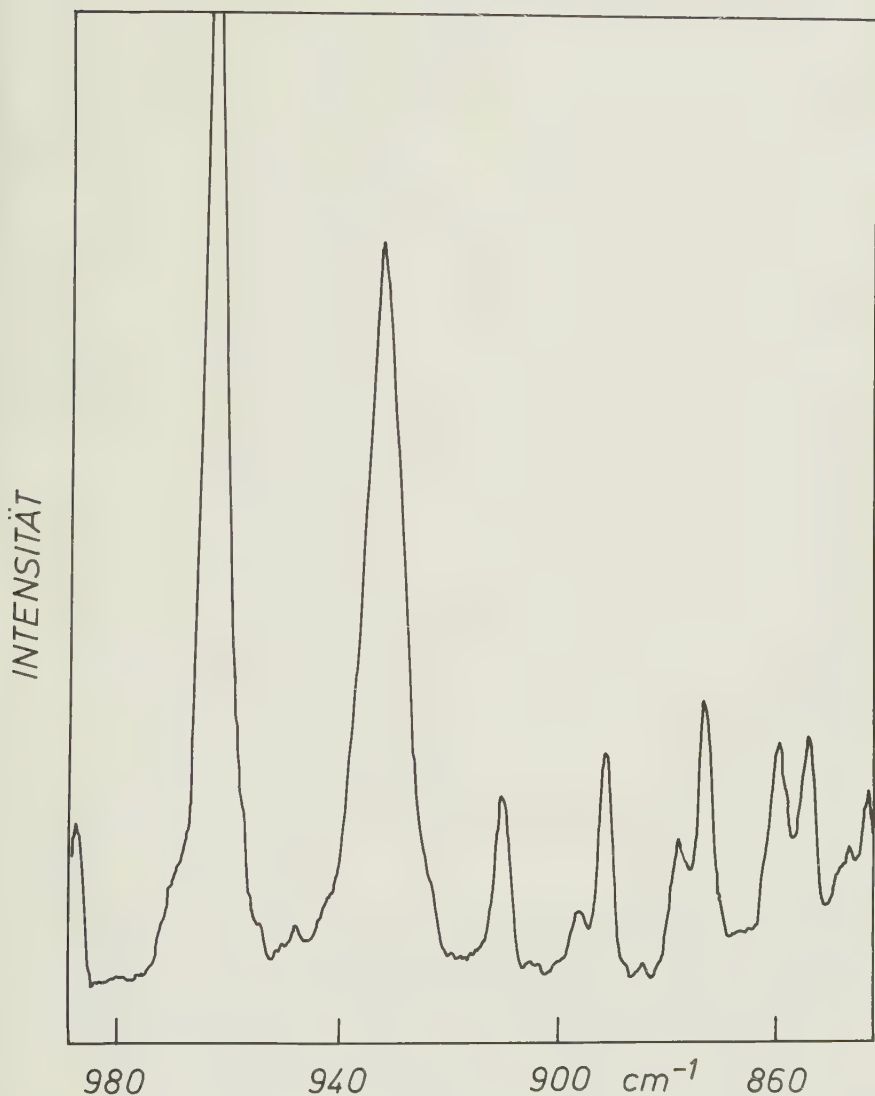


Abb. 3.8 Ausschnitt aus dem Ramanspektrum der ν_2 -Bande von Ammoniak.
Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,4 W;
Spaltbreite $s = 2 \text{ cm}^{-1}$; Range 8 cps; Integrationszeitkonstante $\tau = 200 \text{ s}$.

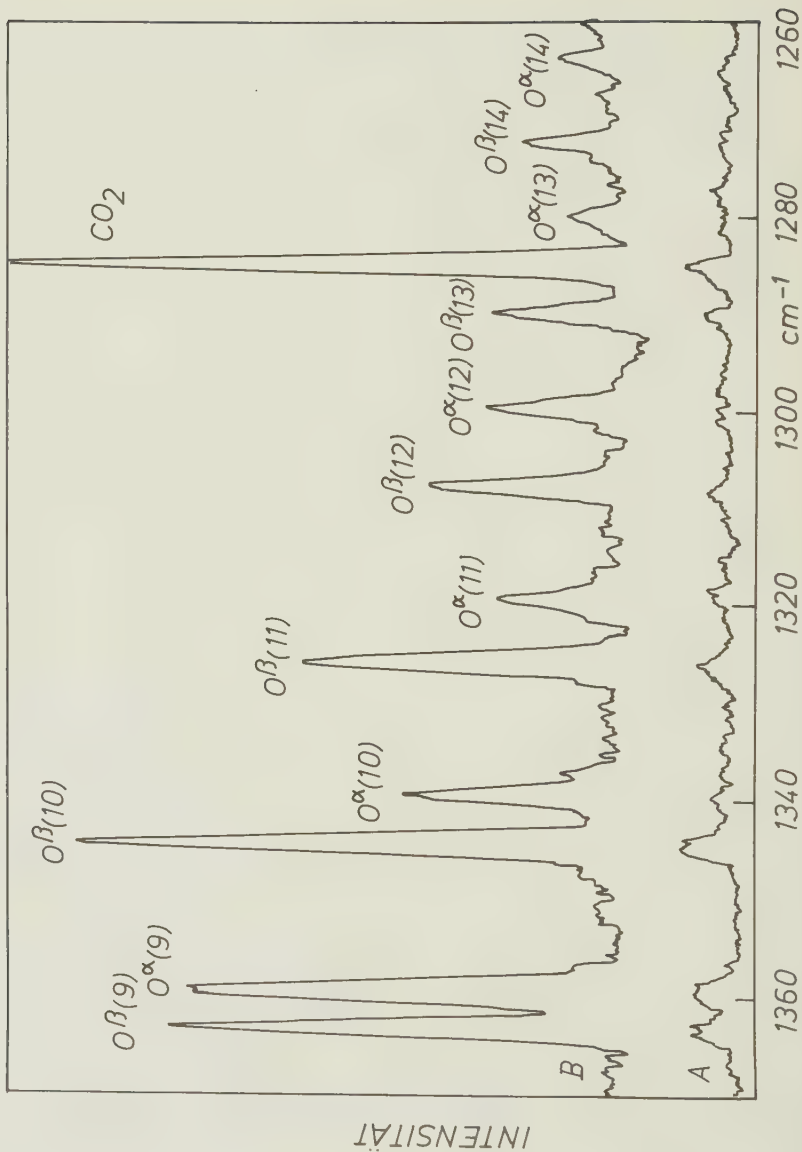


Abb. 5.9 Ausschnitt aus dem Ramanspektrum der ν_2 -Bande von Methan.
 Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,4 W;
 Spaltbreite $s = 2 \text{ cm}^{-1}$ (A) und $s = 1,5 \text{ cm}^{-1}$ (B);
 Range 8 cps; Integrationszeitkonstante $\tau = 4 \text{ s}$ (A)
 und $\tau = 100 \text{ s}$ (B).

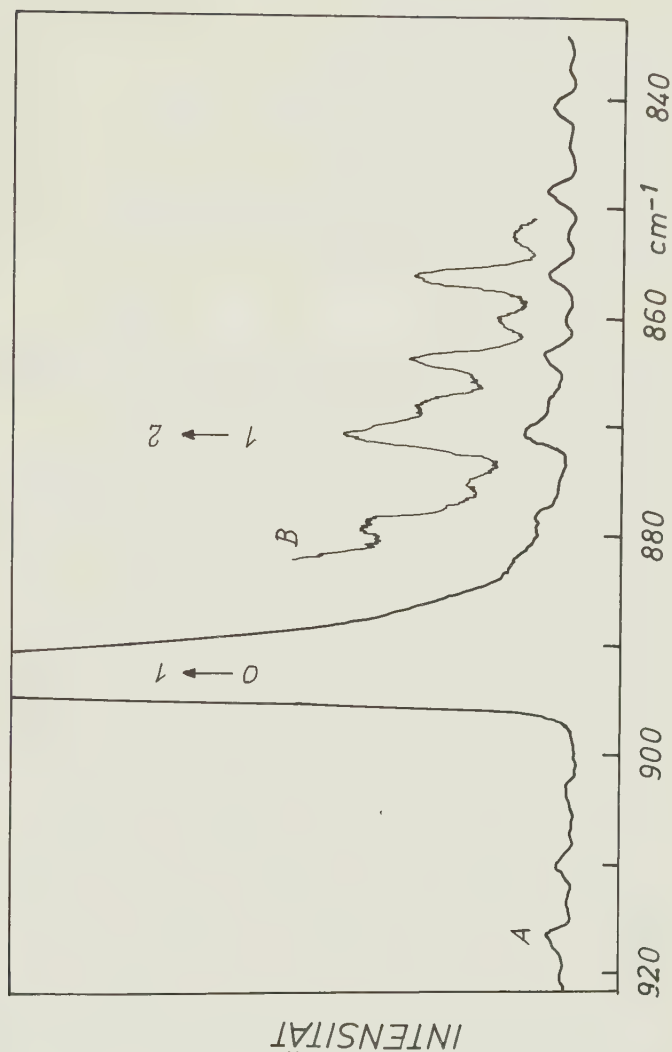


Abb. 3.10 Ausschnitt aus dem Rotationsschwingungsspektrum von Fluor.
Erregungswellenlänge 514,5 nm; Laserleistung 1,3 W;
Spaltbreite $s = 2 \text{ cm}^{-1}$; Range 128 cps (A) und 32 cps (B); Integrationszeitkonstante $\tau = 30 \text{ s}$.

men. Sie behandelten die im Kernspeicher aufsummierten Spektren zur Glättung des Rauschens derart, daß jeweils die Zählraten von 5 benachbarten Kanälen arithmetisch gemittelt wurden. Der resultierende Zahlenwert wurde dem mittleren der 5 Kanäle zugeordnet. Mit den so gewonnenen Meßwerten (das ebenfalls aufgenommene Rotations-Ramanspektrum von F_2 wird hier nicht gezeigt) konnten STRICKER und HOCHENBLEICHER die Molekülkonstanten von Fluor neu bestimmen.

3.4.1.2. Die erregelichtschwankungsunabhängige Aufnahme der Ramanspektren von Gasen bei gleichzeitiger digitaler Datenerfassung

Da die Ramanintensität linear von der Erregelichtleistung abhängt, ist es sinnvoll, bei der Registrierung sehr intensitätsarmer Ramanspektren einen Laser mit möglichst hoher mittlerer Leistung als Erregelichtquelle zu verwenden. Ein Argon-Ionen-Laser sehr hoher Ausgangsleistung, der von SEELIG und BANSE (19) entwickelt wurde, stand in der Universität Bern zur Verfügung. Die Leistung dieses Lasers betrug bei Emission im Sichtbaren bei 488,0 nm bzw. 514,5 nm etwa 50 Watt; bei Emission im Ultravioletten bei 351,1 bzw. 363,8 nm konnte eine Leistung von etwa ein Watt pro Linie erzielt werden. Diese Leistungen, die allerdings Schwankungen von bis zu 30 % unterworfen waren, lieferte das System ohne Schaden zu nehmen während einer jeweils halbstündigen Lasertätigkeit. Da der Laser stationär war, wurde gemeinsam mit HOCHENBLEICHER (55) ein Ramanspektrometer für Messungen an Gasen in der Universität Bern aufgebaut.

Als dispergierendes Element wurde ein 1 m Czerny-Turner-Doppelmonochromator Modell 25-100 der Fa. Jarrell Ash verwendet. Der Doppelmonochromator war mit holografischen Gittern der Fa. Jobin-Yvon ausgerüstet, die 2400 Striche/mm besitzen. Als Signaldetektor wurde ein 9558 QA Photomultiplier der Fa. EMI eingesetzt, der in einem Peltier-Kühlgehäuse Modell TE 104 TS der Fa. Products for Research untergebracht war. Für eine zu-

sätzliche Dunkelstromunterdrückung befand sich ein Elektromagnet direkt vor der Photokathode. Durch die Abkühlung auf -30°C und durch die Verkleinerung der wirksamen Photokathodenoberfläche durch magnetische Defokussierung konnte die Dunkelstromzählrate des Photomultipliers auf unter 5 Imp/s herabgesetzt werden.

Für die Fokussierung des Laserstrahls und für die Sammlung des Ramanstreulichtes wurde eine optische Justieranordnung benutzt, die von KLÖCKNER (56) entwickelt und ausführlich beschrieben wurde.

Die Registrierelektronik bestand aus dem vom Verfasser der vorliegenden Arbeit schon früher entwickelten und beschriebenen Photonenzählsystem (10,11) für die direkte, analoge Aufnahme der Ramanspektren und aus der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Elektronik für die digitale Datenerfassung. Das Photonenzählsystem war von SCHMID im Zuge seiner Untersuchungen über schnelle Analogdividierer (53) zusätzlich mit einer Dividiereinheit für den Ausgleich von Erregerlichtschwankungen ausgerüstet worden. Um die digitale Datenerfassung erregerlichtschwankungsunabhängig zu machen, wurde die Registrierelektronik noch durch den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Analog-Digital-Wandler ADC ergänzt. Das Blockschaltbild von Abb. 3.11 verdeutlicht die Funktionsweise des Erregerlichtschwankungsausgleiches bei der digitalen Registrierung.

Das Blockschaltbild stimmt im wesentlichen mit der Abb. 1.2 überein, neu hinzu kommt der ADC, der am Ausgang des linearen Gatters G angeschlossen ist, und der Kernspeicher KS mit dem eingebauten Digital-Analog-Wandler DAC und dem Butterworthtiefpas BTP.

Die vom linearen Gatter kommenden Impulse, die in ihrer Höhe umgekehrt proportional zum Ausgangssignal des Referenzphotomultipliers PM_R sind, werden vom ADC in Impulsketten umgewandelt. Die Anzahl der den ADC verlassenden Impulse ist zu der analogen Eingangsspannung direkt proportional. Somit werden im Kernspeicher Zählraten abgespeichert, deren Größe von

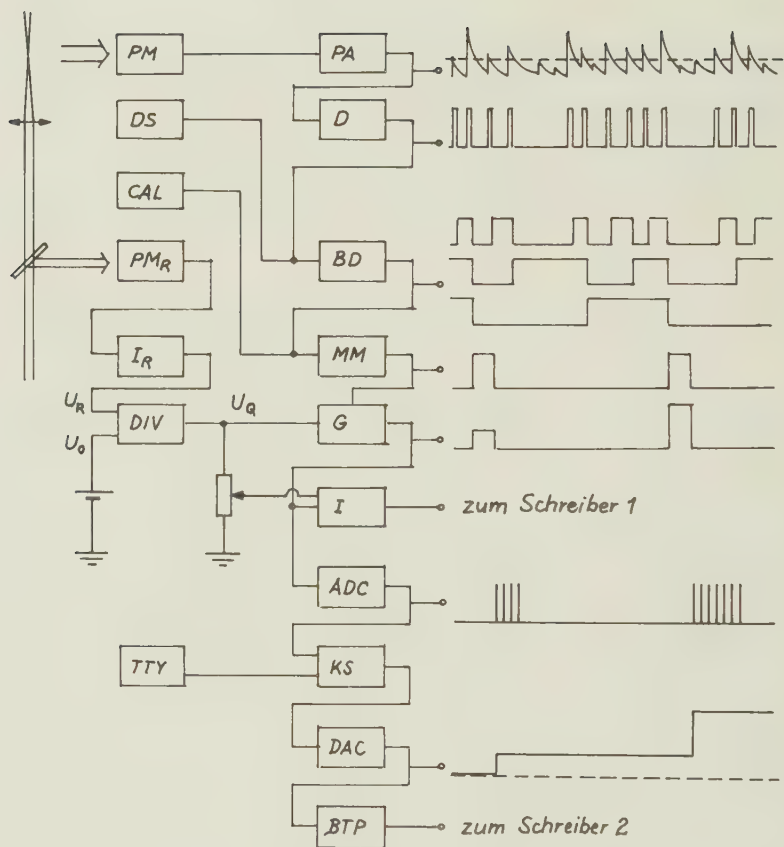


Abb. 3.11 Blockschaltbild des Photonenzählsystems mit Verhältnisschaltung und gleichzeitiger digitaler Datenerfassung.
Legende wie bei Abb. 1.2 und Abb. 3.1.

der Signalimpulsrate direkt und von der Laserleistung umgekehrt proportional abhängt.

Mit der hier beschriebenen Anordnung konnten die Raman-spektren von Luft, C_4H_{10} , CH_4 , H_2S , NH_3 , OCS , NO_2 , CO und CO_2 mit Erregung im Ultravioletten und die Spektren von CH_4 und NH_3 mit Erregung im Sichtbaren aufgenommen werden, wobei auch die digital erfaßten Spektren von den Schwankungen der Laserleistung unabhängig waren.

3.4.2. Ramanspektroskopie mit einem Nd:YAG-Riesenimpuls-laser als Erregerlichtquelle

Die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene spezielle Elektronik wurde zusammen mit einem Jarrell-Ash 1 m Czerny-Turner Monochromator als dispergierendem Element, der mit einem Bausch & Lomb Gitter mit 600 Strichen/mm ausgerüstet war, für die Registrierung von Ramanspektren eingesetzt, wobei ein Nd:YAG-Riesenimpuls-laser als Erregerlichtquelle verwendet wurde.

Der Laser Modell 252 A der Fa. Laser Associates emittiert bei Riesenimpulsbetrieb Pulse von etwa 20 - 30 ns Dauer, mit einer Energie von max. 100 mJ. Die maximale Repetitionsrate ist 20 Hz, die Emissionswellenlänge liegt bei 1064,8 nm. Mit einem Lithiumniobat-Einkristall als Frequenzverdoppler konnte der Laser wahlweise im Grünen bei 532,4 nm betrieben werden, seine Ausgangsenergie betrug dabei 10 mJ.

Als Signaldetektor wurde ein C 31000 E Photomultiplier der Fa. RCA mit ERMA-Charakteristik eingesetzt, der in einem Peltierkühlgehäuse Modell TE 104 der Fa. Products for Research untergebracht war. Durch die Abkühlung auf $-30^{\circ}C$ und durch eine Verkleinerung der effektiven Photokathodenoberfläche durch die magnetische Defokussierung mit einem Elektromagneten konnte die Dunkelstromzählrate auf 6 Imp/s herabgesetzt werden.

Für die Fokussierung des Laserstrahls und für die Sammlung des Ramanstreulichtes wurde die von KLÖCKNER (56) entwickelte optische Justieranordnung verwendet.

3.4.2.1. Erregung im Grünen

Bei der Registrierung von Ramanspektren mit Erregung im Grünen zeigte sich, daß die erzielten Spektren trotz der durch die Gate-Schaltung verschwindenden Photomultiplierdunkelstromzählrate, die bei einer Laserrepetitionsrate von 10 Hz nur noch etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Imp/s betrug, den Erwartungen nicht ganz entsprachen.

Abb. 3.12 zeigt das Ramanspektrum von Cyclohexan im Bereich von 800 bis 2800 cm^{-1} , wobei nur der Anisotropieanteil registriert wurde. Die Qualität des Spektrums liegt zwar erheblich über der eines früher mit Einfachmonochromator und einem He-Ne-Laser mit 60 mV Ausgangsleistung von HESS (57) aufgenommenen Spektrums, die Qualität von Spektren, die mit einem Argon-Ionen-Laser mit 1,4 W Ausgangsleistung als Erregerlichtquelle, einem Doppelmonochromator und einem Photonen-zähler aufgezeichnet wurden, konnte jedoch nicht erreicht werden. Dies hatte im wesentlichen zwei Gründe:

- a) Durch die Verwendung des Einfachmonochromators als Dispersionselement wurde das Erregerlicht nicht genügend unterdrückt, so daß sich vor allem bei Flüssigkeiten ein optischer Untergrund störend bemerkbar machte. Die Intensitätsschwankungen des Lasers erzeugten hierbei noch ein zusätzliches Rauschen, das schwache Ramanlinien, wie z.B. die Kombinationsschwingungen im Bereich von 1450 bis 2650 cm^{-1} im Spektrum von Abb. 3.12, verzerren kann.
- b) Die mittlere Ausgangsleistung des Nd:YAG-Lasers betrug bei Frequenzverdopplung und bei einer Repetitionsrate von 10 Hz nur 100 mW. Sie konnte zwar durch eine Verdopplung der Repetitionsrate um einen Faktor zwei vergrößert werden, die Intensitätsschwankungen des Lasers nahmen hierbei jedoch noch zu.

Da für diese Versuche kein Doppelmonochromator zur Verfügung stand, wurde untersucht, welche Verbesserung der Qualität der Ramanspektren durch elektronische Verfahren erzielt werden kann. In Anlehnung an eine Arbeit von ALFANO (58) wurde

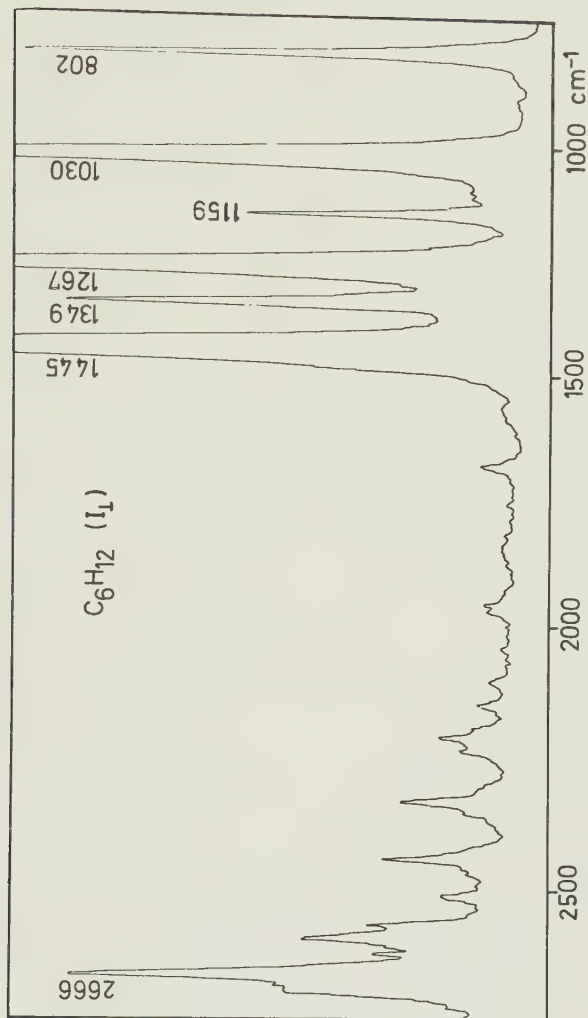


Abb. 3.12 Anisotropieanteil des Ramanspektrums von Cyclohexan.
 Erregungswellenlänge 532,4 nm; Laserleistung 100 mW; Spaltbreite $s = 6 \text{ cm}^{-1}$; Integrationszeitkonstante $\tau = 2 \text{ s}$.

eine Vorrichtung gebaut, die es gestattet, den Erregerstreulichtanteil und die Gittergeister aus Ramanspektren zu beseitigen. Hierbei werden abwechselnd Interferenzfilter mit dem Maximum der Durchlässigkeit bei der Erregerlichtwellenlänge und Neutralglasfilter mit der maximalen Transmission der Interferenzfilter in den parallelen Strahlengang zwischen den Abbildungslinsen vor dem Spektrometerspalt gebracht. Eine spezielle Elektronik steuert den Kernspeicher so an, daß bei Durchgang des Streulichtes durch das Graufilter das ankommende Signal aufaddiert, beim Durchgang durch das Interferenzfilter jedoch subtrahiert wird. Weiterhin wurde eine Verhältnisschaltung entwickelt und erprobt, die es gestattet, die Intensitätsschwankungen von Riesenimpulslasern elektronisch zu kompensieren. Auf diese Entwicklung soll hier nicht näher eingegangen werden, da der Einsatz von gepulsten Festkörperlasern in der Ramanspektroskopie durch die Verwendung von leistungsstärkeren Gaslasern zurückgedrängt worden ist. Lediglich dann, wenn ein starker Fluoreszenzuntergrund durch Zeit-Diskriminierung unterdrückt werden soll (70,71), ist die Erregung mit gepulsten Lasern vorteilhaft. Die spezielle Elektronik für die Kompensation des Erregerstreulichtanteils von Ramanspektren soll jedoch genauer beschrieben werden, da sie es gestattet, bei nur geringfügigen Modifikationen die aktuelle Differenz-Ramanspektroskopie (39,40) mit digitaler Datenerfassung zu betreiben.

3.4.2.2. Die Differenz-Ramanspektroskopie mit digitaler Datenerfassung

Abb. 3.13 zeigt den Schaltplan der Steuerelektronik, deren Anwendung bei der automatischen Registrierung des Depolarisationsgrades bereits in Abschnitt 2.2 der vorliegenden Arbeit beschrieben wurde.

Die in die beiden Eingänge kommenden Impulse werden von den beiden Operationsverstärkern IC 1 und IC 2 so verstärkt, daß sie die Triggerschwelle der jeweils nachfolgenden mono-

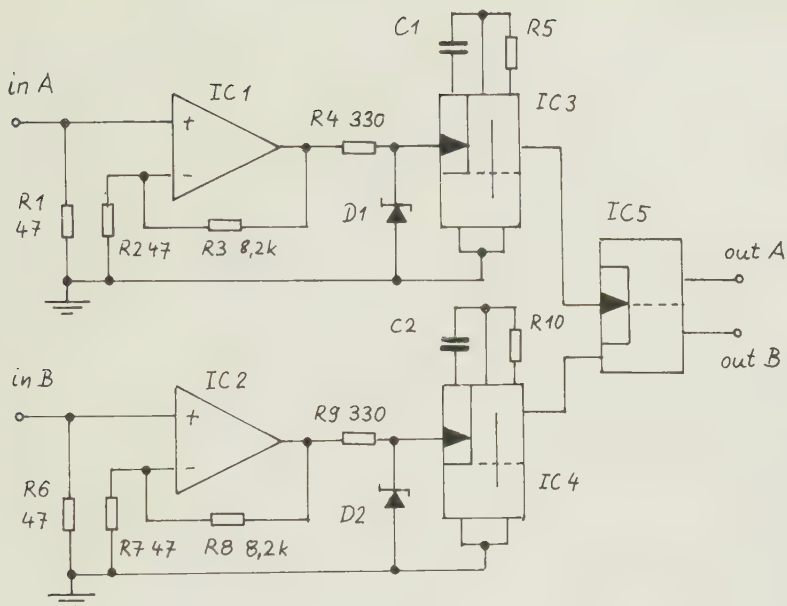


Abb. 3.13 Schaltplan der Steuerelektronik.
 IC 1,2 - SG 741, D 1,2 - ZD 3,7, IC 3,4 -
 SN 74121 N, IC 5 - SN 7474 N.

stabilen Multivibratoren IC 3 und IC 4 überschreiten. Da die Operationsverstärker einen Ausgangsspannungshub von ± 15 V haben können, sind für den Schutz der nachfolgenden integrierten Schaltkreise die beiden Zenerdioden D 1 und D 2 vorgesehen, die den Spannungshub auf $- 0,7$ bzw. $+ 3,9$ V begrenzen. Die Dauer der Ausgangspulse von IC 3 und IC 4 ist durch die Widerstände R 5 und R 10 und die Kondensatoren C 1 und C 2 auf ca. $10 \mu s$ festgelegt. Da der Ausgang des IC 3 an den Takteingang des nachfolgenden Flipflops IC 5 und der des IC 4 an den Rückstelleingang von IC 5 angeschlossen sind, erscheint an Ausgang A immer eine logische Eins, wenn am Eingang A ein Triggerimpuls ankommt. Durch einen Triggerimpuls am Eingang B wird der Ausgang A auf die logische Null gestellt. B ist der Komplementärausgang von A.

Der Kernspeicher Modell 7000 der Fa. Geoscience besitzt einen Steuereingang, der die ankommenden Impulse in 'multi-scaling'-Betrieb bei einer anliegenden logischen Eins in den jeweils aktivierten Kanal addieren läßt. Bei der logischen Null werden die Impulse subtrahiert. Bei der Vorrichtung zur Unterdrückung des optischen Untergrundes von Ramanspektren sind nun die logischen Zustände des Steuereinganges den Stellungen des Filtrerrades so zugeordnet, daß beim Durchgang des optischen Signals durch das Graufilter die logische Eins, dagegen beim Durchgang des optischen Signals durch das Interferenzfilter die logische Null vorliegt. Im ersten Fall setzt sich das am Kernspeicher ankommende elektrische Signal aus Ramansignal plus optischem Untergrund zusammen, im zweiten Fall rührt das elektrische Signal nur vom optischen Untergrund her. Bei genauer Anpassung der Transmissionen des Grau- und des Interferenzfilters besteht die im Kernspeicher gebildete Differenz nurmehr aus dem Ramansignal; der optische Untergrund ist kompensiert.

Dieses Prinzip der Differenzenbildung in einem Kernspeicher läßt sich sehr leicht an die von KIEFER (39) beschriebene Technik der Differenz-Ramanspektroskopie anpassen. Bei dieser Technik ist eine rotierende Zelle mit einer Trennwand in zwei gleiche Teile unterteilt. In der einen Hälfte der Zelle befindet sich ein Lösungsmittel, in der anderen Hälfte eine Lösung, die sich aus der zu untersuchenden Substanz und dem Lösungsmittel zusammensetzt. Der Laserstrahl ist auf einen Punkt in der Nähe der Außenwand der Zelle fokussiert. Bei rotierender Zelle trifft der Fokus abwechselnd Lösung und Lösungsmittel. So empfangen das Spektrometer und der Photomultiplier abwechselnd Ramansignale von den zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Das verstärkte elektrische Signal gelangt auf zwei lineare Gatter, die von einer Steuerelektronik abwechselnd geöffnet und geschlossen werden. Die logischen Zustände der Steuerelektronik sind dabei der rotierenden Zelle so zugeordnet, daß ein Gatter immer nur das Ramansignal der Lösung, das andere nur das Ramansignal des Lösungsmittels durchläßt.

Die Ausgangssignale der Gatter gelangen auf die beiden Eingänge eines analogen Differenzverstärkers, deren Empfindlichkeit unabhängig voneinander verstellbar ist. Die Empfindlichkeit der beiden Eingänge wird nun so eingestellt, daß die Ramanlinien des Lösungsmittels im Spektrum der Lösung verschwinden.

Um die hier beschriebene Technik der Differenz-Ramanspektroskopie der digitalen Datenerfassung zugänglich zu machen, benötigt man eine elektronische Einheit, die es gestattet, zwei verschiedene Signalzählraten unabhängig voneinander digital zu teilen, so daß sie bei der Differenzenbildung im Kernspeicher aneinander angepaßt sind und sich aufheben. Damit würden die Ramanlinien eines Lösungsmittels im Spektrum einer Lösung nicht mehr erscheinen.

Dieser digitale Abschwächer kann mit einer integrierten Schaltung der Fa. Texas Instruments realisiert werden. Es handelt sich um den 'rate multiplier' SN 7497. Die Ausgangsfrequenz dieses Bausteins ist

$$f_{\text{out}} = \frac{M}{64} \cdot f_{\text{in}} \quad , \quad (3.21)$$

wobei f_{in} die Eingangsfrequenz und M eine Zahl im Binärcode ist, die (z.B. mit Kippschaltern) auf Werte zwischen 0 und 63 eingestellt werden kann.

Abb. 3.14 zeigt das Blockschaltbild einer Elektronik für die digitale Datenerfassung in der Differenz-Ramanspektroskopie.

Die vom Signalphotomultiplier PM kommenden Signale werden vom Vorverstärker PA (s. Abschnitt 1.2.3.1) verstärkt und gelangen über den Diskriminator D (s. Abschnitt 1.2.3.2) zum digitalen Abschwächer DA. Hierin befinden sich die beiden digitalen Und-Gatter DUG 1 und DUG 2, die von der Steuerelektronik SE (s. Abb. 3.13) so angesteuert werden, daß das eine immer das von der Lösung und das andere das vom Lösungsmittel herrührende Signal durchläßt. Die Antriggerung der Steuerelektronik erfolgt durch die beiden Koppellemente KE 1 und KE 2, die aus je

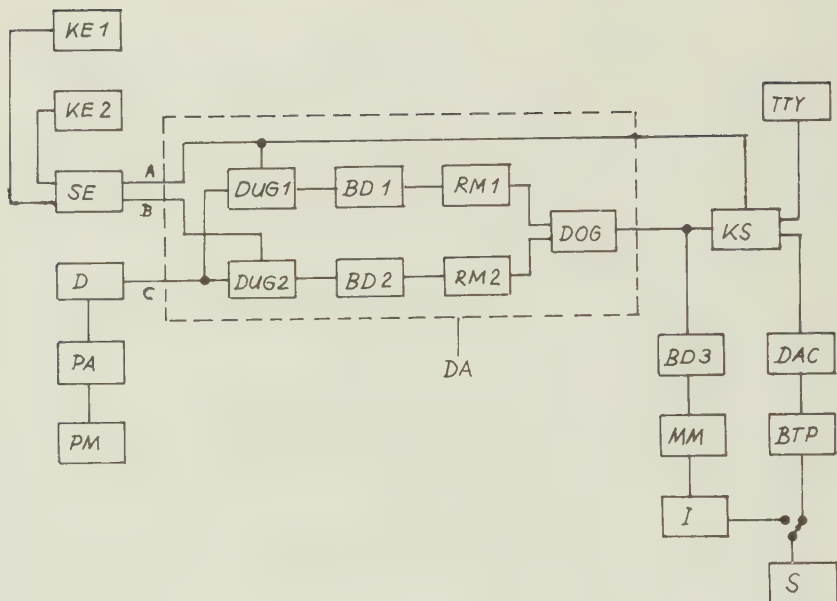


Abb. 3.14 Blockschaltbild des Zweikanalalphotonenzählsystems mit digitaler Datenerfassung.
 KE 1,2 - Koppellemente, SE - Steuerelektronik, PM - Photomultiplier, PA - Vorverstärker, D - Diskriminator, DUG 1,2 - digitale Und-Gatter, BD 1-3 - Binärteiler, RM 1,2 - Rate Multiplier, DOG - digitales Oder-Gatter, DA - digitaler Abschwächer, KS - Kernspeicher, TTY - Fernschreiber, DAC - Digital-Analog-Wandler, BTP - Butterworth-tiefpaß, MM - monostabiler Multivibrator, I - Integrator, S - Schreiber.

einer Lumineszenzdiode und einem Phototransistor bestehen. Die Binärteiler BD 1 und BD 2 dienen zur Herabsetzung der Signalzählraten, um bei sehr hohen Ramanintensitäten Zählverluste zu vermeiden. Die 'rate multipliers' RM 1 und RM 2 gestatten die Anpassung der beiden Signalzählraten aneinander, die vom digitalen Oder-Gatter DOG vereinigt werden und zum Signaleingang des Kernspeichers KS gelangen. Der Ausgang A der Steuerelektronik ist mit dem Steuereingang des Kernspeichers verbunden, dessen Betriebsweise dadurch abwechselnd von Addition auf Subtraktion und umgekehrt geschaltet wird. Die vom

Kernspeicher erfaßte Information kann mit dem Fernschreiber TTY digital oder über den Digital-Analog-Wandler DAC, den Butterworthtiefpaß BTP und den Schreiber S analog ausgelesen werden. Die vom digitalen Abschwächer kommenden Signale gelangen über den Binärteiler BD 3 und den monostabilen Multivibrator MM zum Integrator I, wo sie geglättet werden. Die wahlweise Zuschaltung des Schreibers an den Integrator gestattet eine analoge Registrierung schon während der Aufnahme des Differenz-Ramanspektrums.

Abb. 3.15 zeigt einen Vorschlag für die schaltungstechnische Realisierung des digitalen Abschwächers, die hier kommentarlos wiedergegeben werden soll.

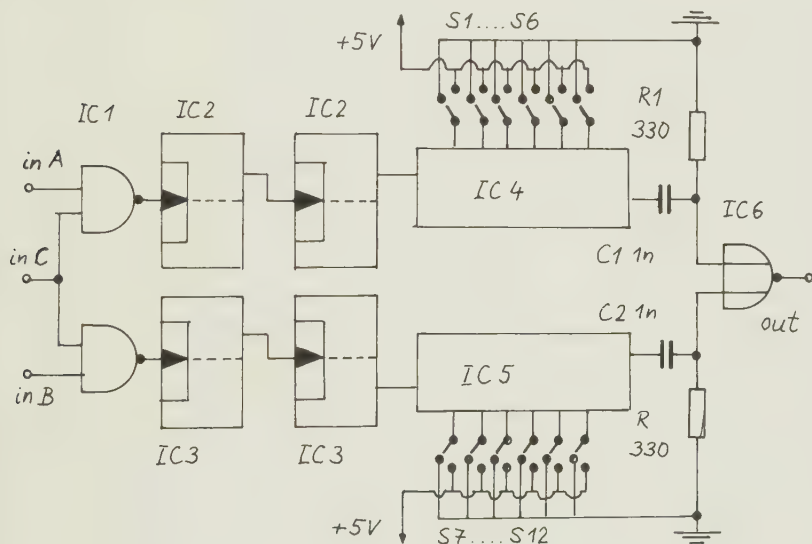


Abb. 3.15 Schaltplan des digitalen Abschwächers.
 IC 1 - SN 74 S 00, IC 2,3 - SN 74 S 112,
 IC 4,5 - SN 7497, IC 6 - SN 7402.

3.4.2.3. Der Nachweis des Hyper-Ramaneffektes bei Erregung im Infraroten

Der Hyper-Ramaneffekt wird üblicherweise mit Rubin-Riesenimpulslasern als Lichtquelle erregt (59,65-68). Er wird deswegen in der Nähe der doppelten Erregerlichtfrequenz im nahen Ultravioletten beobachtet. Da manche Substanzen eine Zweiphotonenabsorption und eine daraus folgende Fluoreszenz im Ultravioletten aufweisen, die sehr viel intensiver als der Hyper-Ramaneffekt ist, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, den Hyper-Ramaneffekt mit Erregung im Infraroten zu beobachten. Da die zu erwartenden Hyper-Ramanlinien bei Erregung mit einem Nd:YAG-Riesenimpulslaser im sichtbaren Spektralbereich liegen, konnte für ihren Nachweis das am Anfang dieses Kapitels beschriebene Ramanspektrometer verwendet werden. Hierbei waren Schwierigkeiten mit einem optischen Untergrund, der vom Erregerstreulicht herrührt, nicht zu erwarten, weil der verwendete Signaldetektor bei der Emissionswellenlänge des Nd:YAG-Lasers keine nennenswerte Empfindlichkeit aufweist.

Die optimale Justierung der optischen Anordnung erwies sich, bedingt durch die sehr geringe Signalintensität des Hyper-Raman- bzw. -Rayleigheffektes als sehr langwierig. Zum Justieren wurde das Hyper-Rayleigh-Signal verwendet. Die nach jeder Änderung irgendeines räumlichen Parameters erhaltenen Signale wurden in verschiedenen Kanälen des Kernspeichers aufsummiert. Hierbei mußte über wenigstens 500 Laserschüsse gemittelt werden, um ein genügend aussagekräftiges Signal zu erzielen. Das Maximum einer so erhaltenen Intensitätsverteilung konnte damit einer bestimmten Parametereinstellung zugeordnet werden. Eine komplette Justierung der optischen Justiervorrichtung kostete etwa 50 000 Laserschüsse.

Abb. 3.16 zeigt einen Teil des Hyper-Ramanspektrums von Wasser bis etwa 900 cm^{-1} . Die Erregerlichtleistung betrug während der Laseremissionen im Mittel 1,5 MW. Diese Leistung

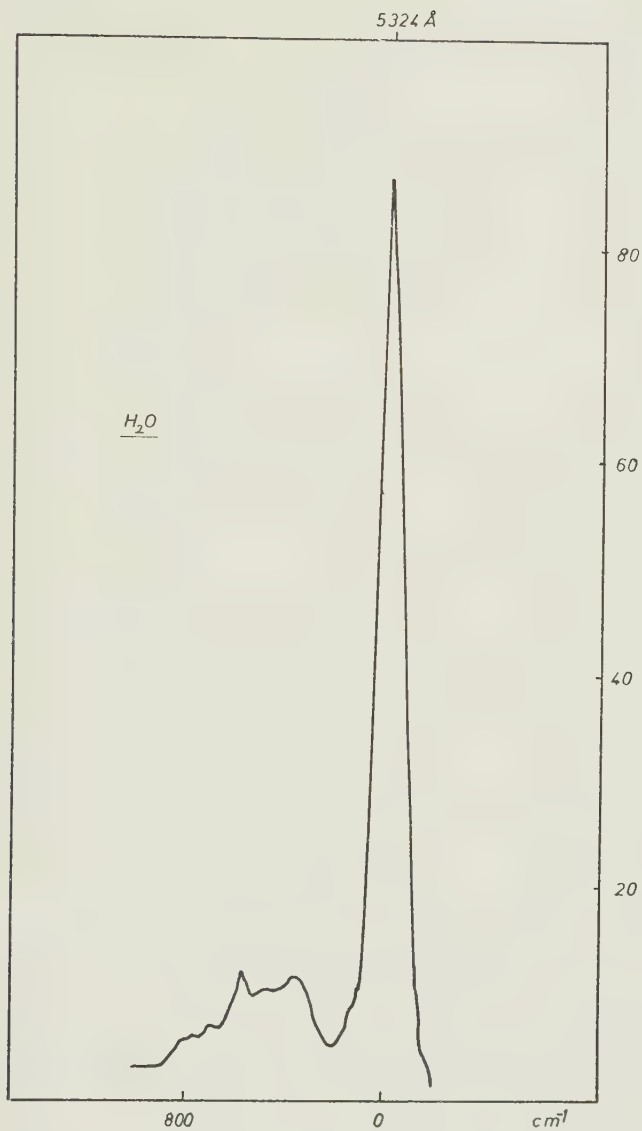


Abb. 3.16 Hyper-Ramanspektrum von Wasser. Registrierbedingungen s. Text.

konnte nicht überschritten werden, da bei höherer Erregerlichtleistung sehr zahlreiche auftretende elektrische Durchschläge in der Probe eine Registrierung des Hyper-Ramaneffektes unmöglich machten. Die spektrale Spaltbreite betrug 25 cm^{-1} . Die Hyper-Rayleighlinie wurde mit 1024 Laserschüssen pro spektrales Element registriert, der Abstand der einzelnen spektralen Elemente untereinander betrug 8 cm^{-1} . Für die Librationsschwingung im Bereich zwischen 200 und 800 cm^{-1} wurde die Schußzahl pro spektrales Element auf 4096 und der Abstand der spektralen Elemente untereinander auf 80 cm^{-1} erhöht.

Abb. 3.17 zeigt das Hyper-Ramanspektrum von Wasser im Bereich von 0 bis 1200 cm^{-1} . Die Schußzahl war hier wieder 4096, die Schrittweite betrug 24 cm^{-1} . Mit diesen Aufnahmen konnte zum erstenmal ein Hyper-Raman-Spektrum bei Erregung mit einem Nd:YAG-Laser und spektraler Zerlegung mit einem Monochromator registriert werden.

KIELICH, LALANNE und MARTIN (72) verwendeten Interferenzfilter mit einem Durchlaßbereich von 500 cm^{-1} zur spektralen Zerlegung. Sie bemerken am Schluß ihrer Arbeit, daß es kaum möglich sein dürfte, den Hyper-Ramaneffekt bei Nd:YAG-Laser-Erregung mit einer Monochromatoreinrichtung zu beobachten. In Übereinstimmung mit dieser Aussage zeigte sich auch hier, daß der Hyper-Ramaneffekt lichtschwächer als erwartet war. Die Registrierung war nur möglich durch die Verwendung der erwähnten hohen Laser-Schußzahlen und durch die lichtstarke optische Anordnung, die eine effektive Ausnützung des Hyper-Raman-Streulichtes gestattete. Eine zur Bestimmung der Signalintensität des Hyper-Rayleigheffektes an Wasser durchgeführte Impulshöhenanalyse ergab wegen der statistischen Schwankungen sowohl des Signals als auch der Photomultipliiervverstärkung kein genaues Ergebnis. Deshalb wurde ein anderer Weg beschritten:

Gesucht sei die mittlere Anzahl m der Photoelektronen, die pro Laserschuß registriert werden. Die Anzahl k der tat-

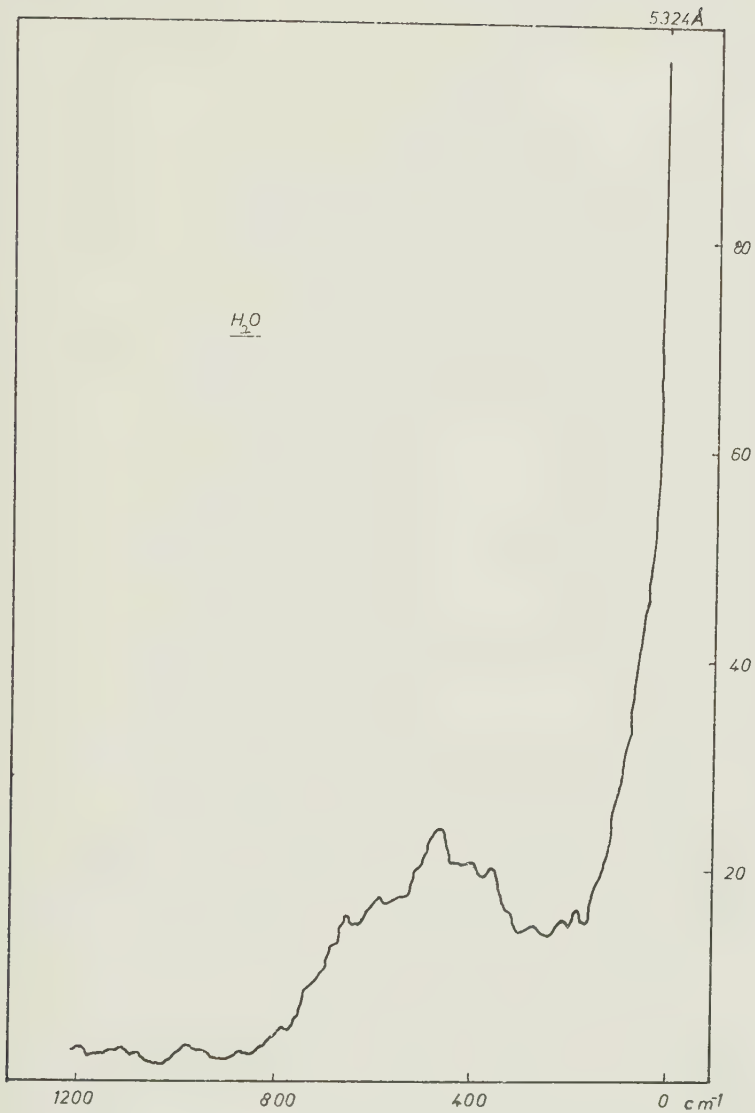


Abb. 3.17 Hyper-Ramanspektrum von Wasser mit längerer Integrationszeit (s. Text).

sächlich registrierten Photoelektronen folgt einer Poisson-Verteilung:

$$P(k) = \frac{m^k}{k!} \cdot e^{-m} \quad , \quad (3.22)$$

wobei $P(k)$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß bei einem Laserschuß k Photoelektronen registriert werden. Die Anzahl k kann aber nicht genau bestimmt werden, da die Höhe des Signals nicht nur von k , sondern auch noch von der durch den Sekundärelektronenvervielfachungsprozeß statistisch schwankenden Verstärkung des Photomultipliers abhängt. Es wurde jedoch gemessen, wie oft das Ereignis $k = 0$ gemessen wurde. Die so bestimmte Wahrscheinlichkeit $P(0)$ ist:

$$P(0) = e^{-m} \quad , \quad (3.23)$$

woraus die mittlere Photoelektronenzahl pro Laserschuß m folgt:

$$m = \ln \frac{1}{P(0)} \quad . \quad (3.24)$$

Da sich im zeitlichen Mittel bei jedem siebenten Laserschuß kein Signal einstellte, folgt für die mittlere Photoelektronenzahl pro Laserschuß m beim Registrieren des Hyper-Rayleigh-effektes an Wasser $m = 1,95$. Genaue Messungen ergaben, daß der Hyper-Ramaneffekt der Librationsschwingung des Wassers 64-mal schwächer als das Hyper-Rayleighsignal war, d.h. es war im Mittel bei jedem 33. Laserschuß ein Hyper-Raman-Photoelektron zu erwarten.

Aufgrund der hier ermittelten Werte kann der relative Wirkungsgrad der inelastischen Lichtstreuung zweiter Ordnung abgeschätzt werden. Das vom Laserfokus ausgehende Streulicht wurde mit einem Objektiv, das das Öffnungsverhältnis 1:0,75 besaß, unter Zuhilfenahme eines zusätzlichen Rückspiegels gesammelt. Grob abgeschätzt ist der Transmissionswirkungsgrad des Spektrometers nicht größer als 2 %, wobei die Quantenaus-

beute des Photomultipliers bereits berücksichtigt wurde. Daraus ergibt sich, daß die gesamte Lichtstreuung zweiter Ordnung in ihrer Intensität etwa 13 - 14 Größenordnungen kleiner als die Erregerlichtintensität ist.

Versuche, an C_6H_6 den Hyper-Ramaneffekt nachzuweisen, führten zu keinem Ergebnis, da sich das Benzol unter der Einwirkung der Riesenimpulse sofort zersetzte und durch den freigesetzten elementaren Kohlenstoff unbrauchbar wurde.

Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff zeigten ein deutlich nachweisbares Hyper-Rayleighsignal (in der Intensität vergleichbar mit dem von Wasser) und eine Hyper-Ramanlinie bei ca. 780 cm^{-1} (ν_3 -Schwingung), die etwa dieselbe Intensität besaß. Ein Spektrum konnte jedoch nicht mehr aufgenommen werden, da der Laser kurz vor Beginn der Registrierung ausfiel. Der Defekt am Laser konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr behoben werden. Die Überbeanspruchung des Lasers durch die benötigten hohen Schußzahlen für Justierung und Registrierung führt zu dem Schluß, daß bei der Aufnahme von Hyper-Ramanspektren mit einem Monochromator unter Ausnutzung nur jeweils eines spektralen Elementes die erforderliche störungsfreie Betriebszeit des Lasers zu groß ist. Abhilfe könnte eine Elektronik schaffen, wie sie von VERDIECK u.M. (66) bei der Aufnahme von Hyper-Ramanspektren mit einem Rubin-Riesenimpulslaser als Erregerlichtquelle verwendet wurde. Hierbei wird ein Bildverstärker mit nachfolgender Fernsehkamera als Signaldetektor benützt, wodurch sich durch die gleichzeitige Ausnutzung vieler spektraler Elemente eine erhebliche Verkürzung der Registrierzeit ergibt. Der Aufbau einer solchen Anordnung hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten.

Zusammenfassung

1. Apparative Entwicklungen

- a) Es wurde ein neuartiges Photonenzählsystem entwickelt, das es gestattet, schnelle Erregerlichtschwankungen in der Ramanspektroskopie zu kompensieren. Der Linearitätsfehler dieser Anordnung ist in allen Empfindlichkeitsbereichen kleiner als 1 %; der dynamische Bereich erstreckt sich über mehr als sechs Größenordnungen.

Der mittlere Fehler, der durch das neue Verfahren bei der Aufnahme von Ramanspektren verursacht wird, wurde mit Hilfe eines Computers berechnet. Die Wirksamkeit des Ausgleichs von Erregerlichtschwankungen wird anhand von drei Beispielen demonstriert.

- b) Basierend auf dem neuartigen Photonenzählsystem konnte eine einfache Technik entwickelt werden, die es gestattet, den Depolarisationsgrad von Ramanspektren direkt und automatisch zu registrieren. Das neue Verfahren und seine technische Realisierung werden ausführlich beschrieben und mit den Methoden anderer Autoren verglichen.
- c) Um eine möglichst naturgetreue Wiedergabe von Ramanspektren bei maximalem Signal-Rauschverhältnis zu erzielen, wurden die Registrierbedingungen für ihre Aufnahme erneut berechnet. Gegenüber der bisher gebräuchlichen Registrierbedingung von SCHUBERT (30) ergab sich, daß bei der Bemessung der Systemfunktion der Registrierelektronik nicht nur die spektrale Spaltbreite des Monochromators und die Abtastgeschwindigkeit des Spektrums, sondern auch die natürlichen Halbwertsbreiten der zu beobachtenden Ramanlinien eine bestimmende Rolle spielen. Die Schlußfolgerungen für die analoge Wiedergabe von Ramanspektren bei der Verwendung dreier verschiedener Tiefpaßfilter werden wiedergegeben.

- d) Es wurde ein elektronisches System entwickelt, das es gestattet, die bei der Aufnahme von Raman-spektren anfallenden Daten digital zu erfassen und zu speichern. Die schaltungstechnische Realisierung des Systems und seine Erweiterung für ein erregelichschwankungsunabhängiges Registrieren von Spektren werden beschrieben.

Die einmal erfaßten Daten können analog mit verschiedenen Empfindlichkeiten oder aber digital ausgegeben und mit einer Großrechenanlage weiterverarbeitet werden. Durch diese Technik ergibt sich im Vergleich zur herkömmlichen Ramanspektroskopie eine große Ersparnis an Zeit und Laserenergie.

- e) Für die Aufnahme von Ramanspektren, die mit einem Riesenimpuls-Nd:YAG-Laser angeregt werden, wurde eine sehr schnelle Gate-Elektronik entwickelt. Sie enthält eine Antikoinzidenzeinheit, die die Signalaufnahme bei einem elektrischen Durchschlag, einem sog. Breakdown, im zu untersuchenden Medium unterbindet.

Der registrierte Dunkelstromanteil des Signalphotomultipliers vermindert sich im Vergleich zu einer Registrierung ohne Gate-Elektronik um einen Faktor 10^6 . Die aufgenommenen Spektren werden digital erfaßt und gespeichert und können analog oder digital ausgelesen werden.

2. Ergebnisse

- a) Mit der Elektronik für die automatische Registrierung des Depolarisationsgrades von Ramanspektren konnte erstmalig ein durchgehendes Depolarisationsgradspektrum von Tetrachlorkohlenstoff im Bereich zwischen 0 und 1700 cm^{-1} direkt registriert werden. Insbesondere konnte bei hoher Auflösung der Depolarisationsgrad der Isotopenstruktur der ν_1 -Bande und des Obertons des

Fermiresonanzdubletts von CCl_4 aufgenommen werden. Die Zuordnung der beobachteten Ramanlinien wird angegeben.

- b) Es wurden die Depolarisationsgradspektren der ν_1^- , ν_2^- , ν_3^- und $2\nu_2$ -Banden von flüssigem Schwefelkohlenstoff mit hoher Auflösung aufgenommen. Hierbei konnten in der Hot-Band-Struktur des Fermiresonanzdubletts zwei Ramanlinien nachgewiesen werden, die bisher in flüssiger Phase noch nicht beobachtet worden waren. Die Zuordnung der beobachteten Ramanlinien von CS_2 wird angegeben.
- c) Die Nachweisempfindlichkeit der Elektronik für die direkte Registrierung des Depolarisationsgrades von Ramanspektren wird durch die erstmalige Aufnahme eines Depolarisationsgradspektrums des Q-Zweiges von Luftstickstoff demonstriert. Die experimentellen Ergebnisse lassen eine Abhängigkeit des Depolarisationsgrades der Ramanlinien von der Rotationsquantenzahl J erkennen. Das Spektrum wurde dabei mit nur einem Durchgang des fokussierten Laserstrahls erzielt; es wurde weder ein Vielfachreflexionssystem noch ein Hohlspiegel zur Vergrößerung des erfaßten Streulichtraumwinkels verwendet.
- d) Mit der Elektronik für die digitale Datenerfassung in der Ramanspektroskopie wurden Spektren der ν_2 -Banden von gasförmigem Ammoniak und Methan aufgenommen. Hierbei wurden noch Ramanlinien mit einer beobachtbaren Intensität von weniger als zwei Photonen pro Sekunde eindeutig nachgewiesen. Die Aufspaltung des O-Zweiges der ν_2 -Bande von Methan in einen O^α - und einen O^β -Zweig konnte zum erstenmal beobachtet werden. Die Aufnahme des Rotations- und des Rotationsschwingungsspektrums von Fluor mit sehr großer Empfindlichkeit gestattete die Neuberechnung der Molekülkonstanten von F_2 .

- e) Mit der schnellen Gate-Elektronik konnte erstmals der Hyper-Ramaneffekt in Wasser bei der Anregung im Infraroten mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser als Erregerlichtquelle und einem Monochromator als dispergierendem Element nachgewiesen werden. Die beobachtbare Hyper-Ramanintensität war kleiner als 0,2 Photonen pro Laserpuls, wobei dessen Leistung etwa 1,5 MW betrug.

Literaturverzeichnis

- 1 R.R. ALFANO and N. OCKMAN, J. opt. Soc. Am. 58, 90 (1968)
- 2 R.G. TULL, Appl. Opt. 7, 2023 (1968)
- 3 J.K. NAKAMURA and S.E. SCHWARZ, Appl. Opt. 7, 1073 (1968)
- 4 A.T. YOUNG, Appl. Opt. 12, 2431 (1969)
- 5 F. ROBBEN, Appl. Opt. 10, 776 (1971)
- 6 J. ROLFE and S.E. MOORE, Appl. Opt. 9, 63 (1970)
- 7 D.L. ALKINS, S.E. SCHWARTZ, and C. BRADLEY MOORE, Rev. Sci. Instr. 39, 715 (1968)
- 8 H.L. JOHNSON, in Astronomical Techniques, W.A. Hiltner, Ed. (Univ. of Chicago Press, Chicago 1962), S. 174
- 9 G.V. PAPAYAN und Y.M. ROZANOV, Opt.-Mekh. Prom. No. 11, 11 (1969); Sov. J. Opt. Technol. 36, 736 (1969)
- 10 J.A. TOPP, Diplomarbeit, Universität München (1969)
- 11 J.A. TOPP, H.W. SCHRÖTTER, H. HACKER, and J. BRAND-MÜLLER, Rev. Sci. Instr. 40, 1164 (1969)
- 12 H.W. SCHRÖTTER, Z. Angew. Physik 12, 275 (1960)
- 13 W. KIEFER, Chem. Instrum. 3, 21 (1971)
- 14 Z. BAY, Rev. Sci. Instr. 12, 127 (1941)
- 15 N.S. KHLEVNIKOV, A.Y. MELAMID and T.A. KOVALEVA, Inst. Radio. Engr. Trans. 7, 488 (1962)
- 16 H. AMMANN, Diplomarbeit, Universität München (1970)

- 17 W. SCHOTTKY, Ann. Phys. Leipzig 57, 541 (1918)
- 18 J. FRIES, Diplomarbeit, Universität München (1973)
- 19 W.H. SEELIG and K.V. BANSE, Laser Focus 6, 33 (1970)
- 20 J. BRANDMÜLLER, K. BURCHARDI, H. HACKER und H.W. SCHRÖTTER, Z. Angew. Phys. 22, 177 (1967)
- 21 A. LAU, Exper. Technik der Phys. 16, 253 (1968)
- 22 H.H. CLAASSEN, H. SEELIG and J. SHAMIR, Appl. Spectr. 23, (1969)
- 23 W.R. HESS, H. HACKER, H.W. SCHRÖTTER und J. BRANDMÜLLER, Z. Angew. Phys. 27, 233 (1969)
- 24 J.R. SCHERER and G.F. BAILEY, Appl. Spectr. 24, 259 (1970)
- 25 C. ALLEMAND, Appl. Spectr. 24, 348 (1970)
- 26 P. DAWSON, Spectrochim. Acta 28A, 715 (1972)
- 27 JEOL Ltd., Tokyo, Brochure, Laser Raman Spectrometer, Mod. JRS-S1
- 28 W. PROFFITT and S.P.S. PORTO, J. Opt. Soc. Am. 63, 77 (1973)
- 29 W. KIEFER and H.J. BERNSTEIN, Appl. Spectrosc. 25, 500 (1971)
- 30 M. SCHUBERT, Exp. Tech. Phys. 6, 203 (1958)
- 31 H.C. VAN DE HULST and J.J.M. REESNICK, Astrophys. J. 106, 121 (1947)
- 32 J.E. GRIFFITHS, Spectrochimica Acta 28A, 1029 (1972)
- 33 B.P. STOICHEFF, Canad. J. Physics 36, 218 (1958)
- 34 H.W. SCHRÖTTER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 853 (1960)

- 35 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Comp., New York 1945
- 36 R. GAUFRES and S. SPORTOUCH, *Advances in Raman Spectroscopy*, Vol. I, J.P. Mathieu, ed., Heyden & Son Ltd., London, 1973, S. 478
- 37 J.C. EVANS and H.J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* 34, 1127 (1956)
- 38 W. HOLZER, Y. LE DUFF and K. ALTMANN, *J. Chem. Phys.* 58, 642 (1973)
- 39 W. KIEFER, *Appl. Spectroscopy* (1973)
- 40 J.S. BODENHEIMER, B.J. BERENBLUT and G.R. WILKINSON, *Chem. Phys. Letters* 14, 533 (1972)
- 41 W. KIEFER and H.J. BERNSTEIN, *Appl. Spectrosc.* 25, 609 (1971)
- 42 H.H. EYSEL und K. LUKAS, *Z. Naturforsch.* 25a, 316 (1970)
- 43 J.J. BARRETT and A. WEBER, *J. Opt. Soc. Amer.* 60, 70 (1970)
- 44 U. TIETZE und C. SCHENK, *Halbleiter-Schaltungstechnik*, 500 (Springer, Berlin 1971)
- 45 W.C. ELMORE, *Nucleonics* 6, 26 (1950)
- 46 C. SCHENK und U. TIETZE, *Elektronik* 19, 379 (1970)
- 47 W. KIEFER, *Dissertation, Universität München* (1970)
- 48 W. KIEFER, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 72, 1062 (1968)
- 49 W. KIEFER, *Chem. Instr.* 3, 21 (1971)
- 50 G.A. ASKARAYAN, *Sov. Phys. JETP* 15, 1088 (1962)
- 51 R.Y. CHIAO, E. GARMIRE and C.H. TOWNES, *Phys. Rev. Letters* 13, 479 (1964)

- 52 D.M. GOODALL and R.C. GREENHOW, Chem. Phys. Letters 9, 583 (1971)
- 53 W.J. SCHMID, Diplomarbeit, Universität München (1972)
- 54 G. HOCHENBLEICHER, Diplomarbeit, Universität München (1970)
- 55 G. HOCHENBLEICHER, unveröffentlicht
- 56 W. KLÖCKNER, Diplomarbeit, Universität München (1972)
- 57 W.R. HESS, Diplomarbeit, Universität München (1968)
- 58 R.R. ALFANO, Appl. Opt. 8, 2095 (1969)
- 59 R.W. TERHUNE, P.D. MAKER and C.M. SAVAGE, Phys. Rev. Letters 14, 681 (1965)
- 60 A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären S.252 (Springer, Berlin, 1968)
- 61 J.T. DAVIES and J.M. VAUGHAN, Astrophys. J. 137, 1302 (1963)
- 62 D.W. POSENER, Aust. J. Phys. 12, 184 (1959)
- 63 B.H. ARMSTRONG, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 7, 61 (1967)
- 64 J.F. KIELKOPF, J. Opt. Soc. Am. 63, 987 (1973)
- 65 P.D. MAKER, in P.L. KELLEY, B. LAX, and P.E. TANNENWALD, Eds., Physics of Quantum Electronics (Mc Graw-Mill, New York 1966), p. 60
- 66 J.F. VERDIECK, S.H. PETERSON, C.M. SAVAGE, and P.D. Maker, Chem. Phys. Letters 7, 219 (1970)
- 67 C.M. SAVAGE und P.D. MAKER, Appl. Opt. 10, 965 (1971)
- 68 D.A. LONG, Plenary Lecture at the Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI, Heidelberg, Oct. 1971

- 69 W. STRICKER und G. HOCHENBLEICHER, Z. Naturforsch.
28a, 27 (1973)
- 70 P.P. YANEY, J. Opt. Soc. Am. 62, 1297 (1972)
- 71 T. HIRSCHFELD, J. Opt. Soc. Am. 63, 1309 A (1973)
- 72 S. KIELICH, J.R. LALANNE, and F.B. MARTIN, J. Raman
Spectrosc. 1, 199 (1973)
- 73 D.H. RANK, R.J. PFISTER, and P.D. COLEMAN, J. Opt. Soc.
Am. 32, 390 (1942)
- 74 D.H. RANK, R.J. PFISTER, and H.H. GRIMM, J. Opt. Soc.
Am. 33, 31 (1943)
- 75 D.H. Rank and R.V. WIEGAND, J. Opt. Soc. Am. 36,
325 (1946)
- 76 J. BRANDMÜLLER und H. MOSER, Einführung in die Raman-
spektroskopie, Darmstadt (1962), S. 185

Lebenslauf

Am 20. Februar 1941 wurde ich als Sohn des Bankangestellten Arno Topp und seiner Ehefrau Toni, geb. Lorenz, in Düsseldorf geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich im Frühjahr 1951 in das Geschwister-Scholl-Gymnasium in Düsseldorf ein, wo ich im März 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1961 begann ich das Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, das ich im Juli 1969 mit der Diplomhauptprüfung abschloß. Meine Diplomarbeit in Experimentalphysik (Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses von Photomultipliern bei sehr schwachen Signalen) führte ich von Juni 1967 bis Dezember 1968 unter der Leitung von Herrn J. Brandmüller durch.

Anfang 1973 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle der Sektion Physik, Lehrstuhl J. Brandmüller, beauftragt. Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Dissertation, die im September 1969 begonnen wurden, fanden im Juni 1973 ihren Abschluß.

Herrn J. Brandmüller und Herrn H.W. Schrötter danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihr Interesse bei der Durchführung derselben, sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Insbesondere schulde ich meinem Betreuer, Herrn H.W. Schrötter, Dank für Ratschläge und Hinweise. Meinen Kollegen, den Herren G.J. Hochenbleicher, W. Kiefer, W. Klöckner und W.J. Schmid danke ich für die Zusammenarbeit und viele Diskussionen.

Für die Durchführung der mechanischen Arbeiten sei den Herren der Werkstatt der Sektion Physik gedankt.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt.

